



Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Ingeniería de estructura y composición de nitruros componentes de transistores HEMT de nueva generación

José M. Manuel Delgado

Memoria presentada para optar al grado de doctor



Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

Ingeniería de estructura y composición de nitruros componentes de transistores HEMT de nueva generación

José Manuel Manuel Delgado

Dirigida por el Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez,
Profesor Titular de Universidad.

Área de conocimiento: Ciencia de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica.



Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

TRIBUNAL

- Presidente:** **Prof. Dr. Rafael García Roja**
Catedrático de Universidad.
Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica y Química Inorgánica.
Facultad de Ciencias.
Universidad de Cádiz. España.
- Vocales:** **Prof. Dr. Kerstin Volz**
Catedrática de Universidad.
Laboratorio de Investigación de Estructura y
Tecnología (STR).
Facultad de Física y Centro de Ciencia de Materiales.
Universidad-Philipps de Marburgo. Alemania.
- Dr. Vadim Lebedev**
Investigador Titular.
Unidad de Negocios de Micro- y nanosensores.
Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido
Aplicada (IAF) de Friburgo. Alemania.



Universidad
de Cádiz

Departamento
de Ciencia de
los Materiales
e Ingeniería
Metalúrgica y
Química
Inorgánica

Campus Universitario Río San
Pedro
Facultad de Ciencias
11510 Puerto Real, Cádiz, España.
Tel. 956 01 27 99/ Fax. 956 01 62 88
http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/
email: cmimqi@uca.es

Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez, Profesor Titular de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Cádiz, en calidad de director, AUTORIZA la presentación a trámite de la tesis doctoral del Lcdo. D. José Manuel Manuel Delgado, titulada *Ingeniería de estructura y composición de nitruros componentes de transistores HEMT de nueva generación*.

Puerto Real, 18 de junio de 2013.

Fdo.: Francisco Miguel Morales Sánchez

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo, quisiera agradecer al Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez su excelente trabajo, enseñanzas, talante, confianza y amistad durante todos estos años. Su esfuerzo y gran altura científica han hecho posible, entre otra producción científica y académica, la presente tesis doctoral.

Igualmente, agradezco muy especialmente al Prof. Dr. Rafael García Roja su aprecio, confianza, consejos y apoyo. Gracias por permitirme desarrollar mi tesis doctoral en el seno del grupo de excelencia “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” de la UCA, que él formó y al que ayudó a crecer.

Al Prof. Dr. Sergio Ignacio Molina, por el apoyo económico (proyecto de excelencia de la Junta de Andalucía TEP3516), y al profesor colaborador honorario Dr. José Ramírez Labrador, del grupo de Teoría de Bifurcaciones y Sistemas Dinámicos, por su asistencia en el uso de programas de cálculo y representación gráfica.

A los compañeros del grupo “Ciencia e Ingeniería de los Materiales” con los que he tenido el honor y gusto de coincidir. Gracias por su amabilidad, sus consejos y enseñanzas, su apoyo, paciencia, y ánimos en momentos críticos, y, en ciertos casos, su sincera amistad.

A los colegas y amigos del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, por todos los momentos juntos.

A los integrantes del Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada de Friburgo, por su gran hospitalidad, y, muy especialmente, a los doctores Taek Lim, Rolf Aidam y Lutz Kirste, y al Prof. Dr. Oliver Ambacher. Sin su excelente trabajo, esta tesis doctoral no habría sido posible.

A los miembros del Centro de Microscopía Electrónica de Stuttgart, perteneciente al Instituto Max Planck para Sistemas Inteligentes, y, en especial, a los doctores Christoph T. Koch, Wilfried Sigle y V. Burak Özdöl, y al Prof. Dr. Peter van Aken.

A mi hermana y mis padres, por todo su apoyo y cariño.

A todos ellos, y a quienes mi mala memoria no me haya permitido recordar, muchas gracias.

La presente tesis doctoral ha sido realizada en el grupo Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Cádiz, con registro TEP-0120 en el catálogo de grupos del Plan Andaluz de Investigación, Desarrollo e Innovación (PAIDI) de la Junta de Andalucía, y ha sido parcialmente financiada por:

- La Consejería de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo de la Junta de Andalucía, mediante:
 - Apoyo económico del proyecto de excelencia *Ingeniería de nuevos Nitruros Aleados Monofásicos para Optoelectrónica, Fotónica y Electrónica de Alta Frecuencia*, con referencia TEP5403.
 - La concesión de una beca predoctoral y posterior contrato de investigador en formación, asociados ambos al proyecto de excelencia *Contribución al desarrollo de nanoestructuras semiconductoras de interés para el sector productivo Andaluz*, con referencia TEP3516.
- La Comunidad Europea, mediante el VI y VII Programa Marco de la Comisión Europea, por las ayudas de movilidad y estancia a través de:
 - La Acción Europea COST para la cooperación en el Campo de Investigación Científica y Tecnología *Novel Gain Materials and Devices based on III-V-N Compounds*, con referencia MP0805.
 - El Proyecto *Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy (STEEM)*, con referencia RII3-CT-2006-026019.
- El Ministerio de Economía y Competitividad, a través del Proyecto de Investigación Fundamental no Orientada *Aplicación de la Microscopía Electrónica en el Desarrollo de Nanoestructuras Semiconductoras de Alta Calidad: Puntos y Nanohilos Cuánticos*, de referencia CICYT MAT2010-15206.
- La Universidad de Cádiz, mediante:
 - La concesión de una beca en el marco del Programa de Becas de Investigación con cargo a

Proyectos/Contratos con Empresas de la Universidad de Cádiz (referencia PVGPC2008-183).

- El Plan Propio de Investigación de la UCA.

Se expresa el agradecimiento a las instituciones mencionadas por la financiación ofrecida.

Este agradecimiento se hace extensivo a:

- La División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz, al Instituto Max Planck para los Sistemas Inteligentes y al Centro de Microscopía Electrónica de Stuttgart (Alemania), y al Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada de Friburgo (Alemania), por las instalaciones e instrumental tecnológico puesto a nuestra disposición.

LISTA DE ACRÓNIMOS

Acrónimo	Significado	Traducción
2DEG	Two-dimensional Electron Gas	Gas de electrones bidimensional
BF	Bright Field	Campo brillante
CCD	Charge-Coupled Device	Dispositivo de carga acoplada
CLT	Critical Layer Thickness	Espesor de capa crítico
CTEM	Conventional TEM	TEM convencional
DC-2B	Diffraction Contrast- Two-Beam	Contraste de difracción- modo de Dos haces
DF	Dark Field	Campo oscuro
DF-WB	Dark Field-Weak Beam	Campo oscuro de haz débil
DIH	Dark-Field Inline Holography	Holografía en eje de campo oscuro
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
FWHM	Full Width at Half Maximum	Anchura a mitad de altura
HAADF	High Angle Annular Dark Field	Detección anular de electrones a alto ángulo
HEMT	High Electron Mobility Transistor	Transistor de electrones de alta movilidad
HRTEM	High Resolution TEM	TEM de alta resolución
HRXRD	High Resolution X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X de alta resolución
IR	Infrared	Infrarrojo

LM	Lattice Matched	Ajustado a la red
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de haces moleculares
ML	Monolayer	Monocapa
MOCVD	MetalOrganic Chemical Vapour Deposition	Deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos
PVTEM	Plan-View TEM	TEM en visión planar
RF-PAMBE	Radio-Frequency Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de haces moleculares asistidos por plasma generado por radiofrecuencias
RSM	Reciprocal Space Mapping	Mapa de espacio recíproco
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Difracción de electrones de área seleccionada
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	Espectroscopía de masas de iones secundarios
STEM	Scanning-Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión-barrido
TD	Threading Dislocation	Dislocación de desajuste
TDD	Threading Dislocation Density	Densidad de dislocaciones de desajuste
TEM	Transmission Electron Microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
UV	Ultraviolet	Ultravioleta
VEELS	Valence Electron Energy Loss Spectroscopy	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia
XRD	X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X
XTEM	Cross-sectional TEM	TEM en sección transversal

The development of the electron microscopy of today was mainly a battle against the undesired consequences of the same properties of electron rays which paved the way for sub-light-microscopical resolution. [...] We should not, therefore, blame those scientists today who did not believe in electron microscopy at its beginning. It is a miracle that by now the difficulties have been solved to an extent that so many scientific disciplines today can reap its benefits.

Ernst Ruska (discurso de aceptación del Premio Nobel, diciembre 1986).

Remember, my friend, that knowledge is stronger than memory, and we should not trust the weaker.

Bram Stoker (Drácula).

Abstract, objectives, hypotheses and structure of the Ph. D. thesis.

The present Ph. D. thesis entitled *“Ingeniería de estructura y composición de nitruros componentes de transistores HEMT de nueva generación”* (Engineering of structure and composition of nitrides for their implementation in novel HEMT transistors) has been carried out in the Department of Material Science and Metallurgical Engineering, and Inorganic Chemistry of the University of Cádiz, within the activities of the research group *“Material Science and Engineering”*. It has been supervised by the Associate Professor, Dr. Francisco Miguel Morales Sánchez. The work has been financially supported by the European Union, the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, the Andalusian Regional Government, and the University of Cádiz (UCA).

The main objective of the Ph. D. thesis, which results are presented in this manuscript, has been to carry out the engineering of novel single phase alloyed nitride semiconductor materials, through the application of our knowledge and know-how on analytical techniques, mostly those based on accelerated electron beams (both image and spectroscopy), X-rays and ion beams, in order to achieve an improvement in the electronic properties of novel devices consisting of high electron mobility transistors (HEMTs). On this purpose, different methodologies are applied for studying the structure, the chemical composition and the electronic structure (bandgap), at different scales (even sub-angstrom and sub-electronvolt), associated to the buffer, active, barrier and cap layers and their interfaces, all involved in the developed HEMT heterostructures. These studies included advanced transmission electron microscopy techniques, such as inline electron holography, or valence electron energy loss spectroscopy. The electronic properties of the systems are also tested, which allow establishing a solid and fluent feedback between the developers of materials and devices and the researchers in charge of their structural and compositional characterization.

The studied heterosystems in the context of the present doctoral thesis are, in some cases, single junctions, and, in other ones, more complex multilayered structures, integrated in HEMT devices, which are partially or almost completely assembled (having together pseudosubstrate, spacer, barrier, cap). The analyses have been

focused on heterostructures containing (i) InAlN, AlGa_N, InGa_N and InAlGa_N barrier layers, grown on GaN (0001), for the optimization of epitaxial processes in high efficiency GaN based HEMTs (GaN-HEMTs) grown on sapphire or silicon carbide substrates; and (ii) buffer and active polar GaN layers, grown on Si (111) substrates, which strain states were designed *a priori* in order to get commercially viable GaN-HEMTs which were competitive in their performances with respect to those currently using SiC substrates.

Along with this primary objective, other goals of this thesis have been the search, development and tuning of methodologies that support these planned studies, based on: (i) preparation of complex multi-layered samples until reaching their electron-transparency; and (ii) the analysis and treatment of results from transmission electron microscopy (TEM) related experimental techniques.

These objectives are achieved through the study of the effect, in the structure, properties and chemical composition, of:

- The nature and the change in relative proportions of the atoms forming the barriers, along with the thickness and planarity of these layers, and the abruptness of the interfaces in these heteroepitaxies.
- Intermixing phenomena through atomic diffusion, between the components of the heterostructures.
- Strain states of the epilayers.
- Bandgap values for the barriers.
- The impact on the pseudosubstrate due to the change of its fundament (substrate) on which the buffer GaN layer is deposited to form the template or pseudosubstrate, in particular, the use of materials such as Al₂O₃ (0001), SiC (0001) and Si (111).

In this context, and with the aim to achieve successful results, the following hypotheses were proposed:

- It is possible to grow, through radio-frequency generated plasma assisted molecular beam epitaxy (RF-PAMBE), high crystalline quality heterostructures of group III ternary and quaternary alloyed nitrides (III-N), chemically homogeneous and single-phased with the shapes of thin films and nanolayers lattice-matched to GaN. This would be possible

by the use of specific growth parameters, and, in some cases, spacer and nucleation layers, and for different substrates. This growth technique is assumed to be the most suitable for the fabrication of these epilayers, due to its high control (at atomic deposition level) during the layer-by-layer growth.

- The substrate nature and the use of nanometric spacer interlayers would have a significant influence in the structural and electronic properties of the heterostructure.
- The used proportion of elements, as well as the growth conditions, may affect greatly to the crystalline quality, chemical homogeneity and strain state of the layers. The use of unstrained InAlN and InAlGaN optimized barriers, with respect to the already well-established technology using AlGaIn barriers, will improve electronic parameters such as resistance, mobility, etc., since it is possible to grow these alloys, containing indium, lattice-matched to the GaN lattice, meaning pseudomorphically without strain, for specific compositions of $\text{In}_{0.18}\text{Al}_{0.82}\text{N}$, or $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ with $y/x = 4.5076$.
- The RF-PAMBE nitride ternary and quaternary III-N layers mechanical behaviour adjusts to that predicted by the elastic theory, assuming that the lattice and elastic constants for alloys can be accurately calculated by the use of Vegard's law, applied to the constants of the binary III-N compounds, without using any bowing parameter. The correct values of the elastic constants for III-N binary compounds can be obtained through statistical methods applied to data collected in the scientific literature.
- The strain control in GaN buffer layers allows obtaining a density of threading dislocations low enough as to achieve electronic performances for HEMTs on an industrially suitable substrate (such as silicon) comparable to those of the same devices, but grown substrates as SiC which, nowadays, guarantees the best electronic behaviour.
- The electron and ion beam, and X-ray, -based techniques are assumed here as ideal experimental tools for deeply studying III-N compounds and alloys. From the obtained results, it would be possible to optimize the growth processes, and, therefore, to improve them at a

technological level. It is possible to obtain the following information from each of the indicated TEM and scanning-TEM techniques:

- CTEM. It provides a general overview of the layered structures, and permits to quantify film thicknesses. It also gives qualitative and quantitative information on the nano- and micrometric structural defects.
- SAED. It helps to solve the materials crystalline nature, as well as the orientation relationships among these crystals in each heterostructure, how their networks match, and relate (pseudomorphically, lattice-matched, stress-relaxed, etc.), and it serves to identify the values of the lattice parameters for the different layers, which are necessary to determinate their strain state.
- HRTEM. It shows the crystalline nature and quality of the characterized semiconductor structures, and the pseudomorphicity level for the grown epilayer. It also reveals the existence of atomic scale local defects (such as misfit dislocations), and, also at an atomic level, the interfaces abruptness and planarities. This technique can also provide information of defects such as stacking faults, threading dislocations, and others.
- HAADF. It clarifies the chemical homogeneity of the layers in each heterostructure, the existence of compositional defects, such as phase separation, and the interface quality, through the observation of the sharpness between contrasts promoted by the chemical change in this region.
- EDX. It provides mean composition quantitative values, and estimates the chemical homogeneity for each layer with a high accuracy and spatial resolution when carried out in scanning-TEM nanoprobe mode.
- EELS. It yields, among other chemical measurements, element profiles even for low mass atoms.
- Inline electron holography. It allows quantifying strain values along a complex layer structure, which can be utilized to obtain indirect compositional data.

- VEELS. It helps to measure bandgap energy values for the characterized barrier layers.

The Ph. D. thesis is organized in the following eight chapters:

- Chapter 1 introduces the most relevant knowledge (about both the III-N semiconductor compounds and alloys and the HEMT device) which has to be taken into account for a full understanding of the experimental chapters. Additionally, the main goals and proposed hypothesis of this Ph. D. thesis are established at the end of this section.
- Chapter 2 presents the used experimental methods and techniques, as well as the involved equipment, applied to the growth and characterization of the systems under study.
- Chapter 3 establishes a theoretical framework about the elastic behaviour of thin alloyed III-N epilayers grown on GaN. The concepts and data presented in this chapter are confronted with experimental measurements, and utilized in most of the next chapters. The results linked to this chapter were published in an international journal and within a book chapter:
 - *Evaluation of interpolations of InN, AlN and GaN lattice and elastic constants for their ternary and quaternary alloys.* F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, B. Reuters, H. Kalisch, A. Vescan, Journal of Physics D: Applied Physics, 46, 245502-245508 (2013).
 - *High-Resolution Electron Microscopy of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures.* D. L. Sales, A. M. Beltrán, J. G. Lozano, J. M. Manuel, M. P. Guerrero-Lebrero, T. Ben, M. Herrera, F. M. Morales, J. Pizarro, A. M. Sánchez, P. L. Galindo, D. González, R. García, S. I. Molina, Chapter 2 (pgs. 23-62) of the Book: "Semiconductor Research Experimental Techniques", (Editors: A. Patane and N. Balkan) Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series in Material Science, Vol. 150 (2012). See those pages 51 to 58 (*Crystalline, compositional, and strain TEM assessments of high-*

quality epilayers of ternary and quaternary III-N alloys) which are linked to the present Ph. D. thesis.

- Chapters 4 and 5 show how an inclusive characterization of ternary (InAlN) and quaternary (InAlGaIn) barrier layers is able to improve the design and fabrication of GaN-based HEMT heterostructures, achieving commercially-like device values for parameters such as the electron mobility. Most of the results in these chapters were published in the articles:
 - *Structural and compositional homogeneity of InAlN epitaxial layers nearly lattice-matched to GaN.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Acta Materialia*, 58, 4120-4125 (2010).
 - *Growth and characterization of InAlN layers nearly lattice-matched to GaN.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Physica Status Solidi C*, 8, 2500-2502 (2011).
 - *Improved structural and chemical properties of nearly lattice-matched ternary and quaternary barriers for GaN-based HEMTs.* J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Crystal Growth and Design*, 11, 2588-2591 (2011).
- Chapter 6 is focused purely on the application of recently-developed TEM advances techniques: inline holography and VEELS, applied to determinate, with high resolution, the strain states and bandgap values of different barrier layers in some of the systems described in previous layers. The results presented in this chapter are still to be published in a manuscript which is currently under preparation.
- Chapter 7 presents a precise and comprehensive diffraction-contrast TEM-based method for obtaining accurate values of densities of threading dislocations in hexagonal crystallographic systems. Additionally, this methodology is applied to determine the optimum strain-controlled growth process for GaN buffer layers HEMTs fabricated on silicon

substrates. Most of the results in this chapter were published in the following publication:

- *Threading dislocation propagation in AlGaN/GaN based HEMT structures grown on Si(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy.* J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, Journal of Crystal Growth, 357, 35-41 (2012).
- Chapter 8 summarizes the most significant results of the work presented in the previous sections.

Additionally, the author of this manuscript has participated in 9 communications to conferences closely linked to the present Ph. D. thesis (3 posters plus 6 talks) and had the opportunity to reinforce his research profile having participated in 9 extra international publications (3 of them not published yet) and 10 communications to conferences, not directly associated to the scope of this dissertation. A complete description of all this production during the doctoral period is listed at the end of this document.

As requested by the current regulation (article 35 in University of Cádiz Regulation UCA/CG06/2012) on the International Doctorate Mention, the author also spent a research stay of 15 weeks in German research institutes, in order to improve his knowledge about growth and device technologies, and to make TEM experiments with techniques not available at the Electron Microscopy Division at the University of Cádiz.

Índice general

Capítulo I: Introducción	1
I.1. Nitruros semiconductores del grupo III (III-N)	5
I.1.1. Semiconductores y familias de materiales III-V	5
I.1.2. Estructura cristalina y polaridad en III-N	7
I.1.3. Compuestos III-N binarios: GaN, AlN, InN	10
I.1.4. Aleaciones III-N ternarias y cuaternarias: AlGaIn, InGaIn, InAlIn, InAlGaIn	14
I.1.5. Heteroepitaxia, elasticidad, y espesor crítico de III-N binarios	20
I.1.6. Defectos extensos estructurales habituales en capas III-N	24
I.2. Transistores de Alta Movilidad de Electrones (HEMT)	27
I.2.1. Conceptos básicos. Papel dentro de la electrónica de potencia ...	27
I.2.1. Estructura de capas. Fundamento del 2DEG	33
I.2.3. HEMTs basados en GaN. Ingeniería y estado del arte	37
I.3. Objetivos de la investigación e hipótesis planteadas	43
I.4. Bibliografía	46
Capítulo II: Técnicas y metodologías experimentales	59
II.1. Crecimiento heteroepitaxial de capas III-N	63
II.1.1. Epitaxia mediante haces moleculares asistida por plasma (PAMBE)	65
II.1.2. Deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos (MOCVD)	68
II.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	70
II.2.1. Generalidades y el microscopio TEM	70
II.2.2. Preparación de muestras sólidas transparentes a los electrones acelerados	79
II.2.3. Modo imagen: Convencional (CTEM) y Alta Resolución (HRTEM).....	86
II.2.4. Modo difracción: Diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED)	88
II.2.5. Mapas de deformación. Holografía de campo oscuro en eje	89
II.2.6. Análisis composicional mediante microscopía electrónica de barrido en transmisión (STEM)	91
II.2.6.1. Micrografías con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro (HAADF)	91
II.2.6.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)	93
II.2.6.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS)	94
II.2.7. Análisis de estados energéticos mediante haces de electrones acelerados: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS)	95
II.3. Herramientas para cálculos de composición y simulaciones	

cristalográficas	96
II.4. Técnicas de caracterización basadas en rayos X	97
II.4.1. Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD)	97
II.4.2. Mapas de espacio recíproco (RSM)	99
II.5. Técnicas de caracterización basadas en haces de iones: Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS)	100
II.6. Bibliografía	101

Capítulo III: Comportamiento elástico de compuestos y aleaciones III-N 105

III.1. Constantes reticulares y elásticas de compuestos III-N: InN, GaN y AlN	109
III.2. Constantes reticulares y elásticas, y coeficientes elásticos, de aleaciones III-N	116
III.3. Cálculo de la composición de aleaciones III-N a partir de sus parámetros reticulares	123
III.4. Espesor crítico de compuestos y aleaciones III-N sobre el plano basal de GaN	132
III.5. Bibliografía	137

Capítulo IV: HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones ternarias de InAlN 145

IV.1. Proceso de optimización de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M1 y M2	149
IV.1.1. Crecimiento y estructura	149
IV.1.2. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones cercanas	150
IV.1.3. Caracterización mediante TEM	152
IV.1.4. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones lejanas	160
IV.1.5. Defectos composicionales. Separación horizontal de fases y presencia de subcapas de InAlN con falta de estequiometría ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-w}$)	163
IV.1.6. Defectos estructurales. Comportamiento de dislocaciones de propagación en las subcapas barrera	169
IV.2. Proceso optimizado de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M3 y M4	172
IV.2.1. GaN-HEMTs con barrera de InAlN ajustadas a la red (LM) del canal de GaN y espaciador de AlN. Muestra M3	173
IV.2.2. GaN-HEMTs con barrera de InAlN casi ajustadas a la red (NLM) del canal de GaN y espaciadores AlN/GaN/AlN. Muestra M4	177
IV.3. Propiedades electrónicas y como filtro en el avance de TDs	181
IV.4. Bibliografía	184

Capítulo V: HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones cuaternarias de InAlGa_N	187
V.1. Optimización de la fabricación de GaN-HEMTs con triple espaciador y barrera de InAlGa _N . Muestras M5 a M9	192
V.1.1. Parámetros de crecimiento para la epitaxia de haces moleculares de las heteroestructuras	192
V.1.2. Caracterización mediante HRXRD	193
V.1.3. Caracterización mediante TEM/STEM	197
V.1.3.1. Caracterización estructural	197
V.1.3.2. Comportamiento de las TDs	208
V.1.3.3. Caracterización y cálculo composicional	212
V.2. Heteroestructuras para dispositivos GaN-HEMTs funcionales. Muestras M10 y M11	213
V.2.1. Parámetros de crecimiento para las muestras M10 y M11	213
V.2.2. Caracterización mediante TEM/STEM	215
V.3. Comparación de las muestras M5 a M11 con una muestra análoga de GaN-HEMT comercial de grado industrial con capa barrera de AlGa _N . Muestra M12	220
V.3.1. Parámetros de crecimiento de la muestra M12	220
V.3.2. Caracterización mediante HRXRD	221
V.3.2. Caracterización mediante TEM/STEM	221
V.4. Comparación de los valores de las propiedades electrónicas de GaN-HEMTs convencionales con barrera de AlGa _N respecto a las alternativas con barreras de InAlN e InAlGa _N	224
V.5. Bibliografía	226

Capítulo VI: Determinación mediante técnicas TEM del estado de deformación y el bandgap de capas barrera de HEMTs basados en GaN	229
VI.1. Holografía de electrones	233
VI.1.1. Holografías fuera de eje y en eje	235
VI.1.2. Mapas de espesor	239
VI.2. Holografía de campo oscuro en eje (DIH). Mapas de deformación.....	241
VI.2.1. Reconstrucción de la función de onda saliente mediante series focales. Algoritmo FRWR. Obtención de mapas de deformación	242
VI.2.2. Aplicación de la técnica de DIH para un solo haz difractado. Muestras M10 y M11	247
VI.2.3. Aplicación de la técnica de DIH para múltiples haces difractados.....	256
VI.3. Holografía de electrones en eje para imágenes de alta	

resolución. Mapas de deformación y densidades de carga eléctrica.	
Muestra M11	261
VI.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS). Energías de banda prohibida	267
VI.5. Bibliografía	275

Capítulo VII: Caracterización de densidades de dislocaciones en GaN hexagonal crecido sobre Si(111)/AlN para HEMTs basados en GaN	279
VII.1. Crecimiento de GaN sobre distintos sustratos	283
VII.2. Crecimiento por MBE de heteroestructuras GaN-HEMT sobre Si y SiC. Control de la deformación y reducción de las dislocaciones de propagación. Muestras M13 a M16	286
VII.3. Caracterización estructural mediante técnicas basadas en rayos X.	294
VII.4. Metodología para la determinación de densidades de dislocaciones de propagación en capas de nitruros hexagonales	298
VII.5. Densidades y aniquilación de dislocaciones de propagación en epitaxias de GaN crecido por MBE sobre Si y SiC	302
VII.6. Propiedades electrónicas clave en los HEMTs basados en GaN con capa barrera de AlGaIn sobre Si. Comparación con sustrato de SiC. Muestras M13 a M16	313
VII.7. Bibliografía	314

Capítulo VIII: Conclusiones	319
VIII.1. Comportamiento elástico de compuestos y aleaciones III-N	323
VIII.2. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones ternarias de InAlN	324
VIII.3. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones cuaternarias de InAlGaIn	325
VIII.4. Determinación mediante técnicas de TEM del estado de deformación y el bandgap de capas barrera de HEMTs basados en GaN	326
VIII.5. Caracterización de densidades de dislocaciones en GaN hexagonal crecido sobre Si(111)/AlN para HEMTs basados en GaN	327

Chapter VIII: Conclusions	329
VIII.1. III-N compounds and alloys elastic behaviour	333
VIII.2. GaN based HEMTs with InAlN ternary alloys barrier layer	334
VIII.3. GaN based HEMTs with InAlGaIn quaternary alloys barrier layer.	335
VIII.4. Strain state and bandgap determination by TEM techniques for barrier layers in GaN based HEMTs	336
VIII.5. Characterization of dislocation densities in hexagonal GaN grown on Si(111)/AlN for GaN based HEMTs	337

Capítulo I

Introducción.

I.1. Nitruros semiconductores del grupo III (III-N).

I.1.1. Semiconductores y familias de materiales III-V.

I.1.2. Estructura cristalina y polaridad en III-N.

I.1.3. Compuestos III-N binarios: GaN, AlN, InN.

I.1.4. Aleaciones III-N ternarias y cuaternarias: AlGa_N, InGa_N, InAlN, InAlGa_N.

I.1.5. Heteroepitaxia, elasticidad, y espesor crítico de III-N binarios.

I.1.6. Defectos extensos estructurales habituales en capas III-N.

I.2. Transistores de Alta Movilidad de Electrones (HEMT).

I.2.1. Conceptos básicos. Papel dentro de la electrónica de potencia.

I.2.1. Estructura de capas. Fundamento del 2DEG.

I.2.3. HEMTs basados en GaN. Ingeniería y estado del arte.

I.3. Objetivos de la investigación e hipótesis planteadas.

I.4. Bibliografía.

En este capítulo se hace una revisión del estado de materiales y tecnologías, y se introducen o aclaran conceptos que ayudan a entender, seguir más cómodamente, o contextualizar de mejor manera, los experimentos, resultados y discusiones que más adelante se exponen. Aunque hay aparatados que recopilan nociones que podrían ser evidentes para especialistas de áreas de electrónica, síntesis cristalina o caracterización estructural, se ha tratado de que el conjunto tenga consistencia y pueda servir para completar las lagunas conceptuales que pueda tener un lector que no sea experto en todo el conjunto de especialidades aquí tratadas. El capítulo se estructura en dos grandes bloques, dedicados el primero los semiconductores en cuestión bajo estudio, y el segundo al dispositivo concreto en el cual se han utilizados e integrado los materiales desarrollados.

I.1. Nitruros semiconductores del grupo III (III-N).

I.1.1. Semiconductores y tipos de materiales III-V.

La ciencia e ingeniería de estructuras y materiales semiconductores para la optoelectrónica, fotónica y microelectrónica constituye uno de los pilares fundamentales de la revolución tecnológica iniciada con el desarrollo del primer transistor de estado sólido en 1948 por Bardeen, Brattain y Shockley.

Hoy en día, los dispositivos basados en semiconductores están presentes en todos los ámbitos de sectores como la medicina, las telecomunicaciones, la computación, y las industrias energéticas y de la iluminación, automovilística, militar, aeroespacial y audiovisual. De acuerdo con la consultora tecnológica Gartner, en el año 2012, los ingresos del mercado mundial de semiconductores y dispositivos semiconductores alcanzaron los \$319B (\$319 billones, es decir, \$319.000 millones), y se prevé que esta cifra crecerá de promedio en torno al 6-7% anual medio durante el próximo cuatrienio^[Mid12].

Un semiconductor es un material cerámico cuya conductividad eléctrica varía de manera muy sensible con la temperatura, de forma que puede oscilar entre valores propios de un conductor y de un aislante. Más concretamente, se suele considerar semiconductor a aquellos materiales con una resistividad entre 10^{-2} y $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ a

temperatura ambiente^{*}. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, estos materiales tienen un valor de ancho de energía de su banda prohibida (energía de *bandgap*, E_g) con valores que varían en torno a un orden de magnitud y que van típicamente desde pocas décimas hasta algunas unidades de eV^[Kit04].

Las familias de semiconductores más relevantes son (i) sólidos elementales, como el silicio (Si) o el germanio (Ge); (ii) compuestos binarios, formados por combinaciones 1:1 de dos elementos procedentes de distintas columnas de la tabla periódica que se indican con la notación genérica (IV-IV, III-V, II-VI, etc.); y (iii) aleaciones (soluciones sólidas monofásicas) ternarias, cuaternarias o quinarías de dichos compuestos binarios.

El semiconductor más usado en la electrónica actual es el Si (representando en torno al 95% del volumen total de semiconductores implicados en aplicaciones industriales^[Prat06]), debido a sus indudables ventajas inherentes y sobrevenidas (bajo precio de la materia prima y costes moderados de producción, posibilidad de obtención de Si monocristalino en grandes volúmenes, multitud de tecnologías de diseño microelectrónico desarrolladas y adaptadas a dicho semiconductor). No obstante, sus limitaciones físicas (ineficiencia de emisión lumínica debido a que presenta una banda prohibida indirecta[†], mala disipación de potencia debido a su bajo coeficiente térmico, etc.) motivan que se recurra a semiconductores de otras familias para aplicaciones en las que el uso del silicio no es la solución más apropiada.

Del gran abanico de combinaciones III-V, hay dos grandes grupos muy destacados. En primer lugar, los cristales cúbicos con elementos III(Al/Ga/In):V(P/As/Sb/Bi) asociados a arseniuro de galio (GaAs) y fosfuro de indio (InP), dos compuestos cuya tecnología de fabricación ha madurado desde la década de los 70 del s.XX y que aún hoy tienen un gran peso en la optoelectrónica. El segundo grupo incluye a los cristales, normalmente hexagonales y excepcionalmente cúbicos, de nitruros del grupo III con III(Al/Ga/In):V(N), que aunque tienen menor

^{*} 300 K; aproximadamente, 27°C.

[†] En ciertos materiales semiconductores, el proceso de generación de un excitón (pareja electrón-hueco) exige el aporte de un fonón, además de un fotón, lo que reduce drásticamente la eficiencia cuántica del material.

trayectoria y no se sintetizan en grandes volúmenes monocristalinos, han tenido una gran repercusión industrial en los últimos 15 años.

1.1.2. Estructura cristalina y polaridad en III-N.

En algunos compuestos y aleaciones III-V, es posible la incorporación de una cantidad residual de nitrógeno ($N < 3\%$) obteniéndose semiconductores, de mejor comportamiento óptico, conocidos como III-V(N) o nitruros “diluidos” o “blandos”, tales como el GaAs(N), o el InGaAs(N), de estructura cúbica. No obstante, los términos como “semiconductores III-N”, o “nitruros del grupo III”, se atribuyen a los nitruros “duros”, tratándose de una solución sólida de una sola fase estequiométrica en la que la suma de los átomos del grupo III debe ser el 50% de la cantidad total de átomos del material; siendo la mitad restante, átomos de nitrógeno. En este grupo deben considerarse además de los compuestos de nitruro de galio (GaN), nitruro de aluminio (AlN) y nitruro de indio (InN), todas sus aleaciones.

Los cristales III-N, a diferencia de otros compuestos y aleaciones de III-V, pueden sintetizarse en dos o más fases diferentes, que oscilan entre dos situaciones límite: una estructura hexagonal, fase α o wurtzita (*Wurtzite*, WZ); y otra cúbica, fase β o cinc-blenda (*Zinc-Blende*, ZB). Este fenómeno de crecimiento en varias formas distintas es un tipo de polimorfismo denominado politipismo que se manifiesta con gran facilidad en semiconductores como el SiC. En el caso de los nitruros del grupo III, sin embargo, la estructura cristalina termodinámicamente más favorecida es la de tipo wurzita^[Men94], aunque bajo condiciones singulares se puede generar la fase cúbica.

Para estos nitruros, en los enlaces III-N, cada átomo del grupo III tiene cuatro átomos de N como primeros vecinos y viceversa, con un apilamiento de sus átomos III y N en planos de máximo empaquetamiento, y una distribución específica de las tres únicas posiciones posibles en sus pares III-N (A, B y C) que les permite mantener el empaquetamiento compacto. Estas formas de apilarse dan nomenclatura propia a los politipos, teniendo cada fase una asignación que hace referencia al número de capas de la secuencia que se repite y a la fase que se forma (C para cúbica, H para hexagonal y R para romboédrica). Por ello, la fase cinc-blenda (ABCABC...), que se fabrica de forma ocasional, también se conoce como 3C-III-N, y la fase más habitual, que es puramente hexagonal o wurtzita (ABAB...) es la

2H-III-N. No obstante, otras fases como la 4H-III-N (ABCBABC...), la 6H-III-N, o la 15R-III-N, etc. de hexagonalidad intermedia son factibles. Ya que todos los nitruros presentados en esta tesis presentan sólo la fase 2H-III-N, en adelante, a no ser que se indique lo contrario, se supone que se hace referencia a esta estructura cristalina.

El politipo wurtzita (2H-III-N) tiene una celda unidad hexagonal que se puede definir mediante las dos constantes de red, a y c , como se muestra en la Figura 1.1. Este politipo corresponde al grupo espacial $P6_3mc$, según la notación de Hermann-Mauguin (C_{6v}^4 , en la notación de Schoenflies), y consta de dos subredes hexagonal-compacta, interconectadas entre sí a lo largo del eje c a una distancia una de otra, idealmente, de $0,375c$ ^[Sch77], aunque este valor cambia en materiales reales, siendo de $0,380c$ para el AlN; $0,376c$ para el GaN; y $0,377c$ para el InN^[Ber97].

En este sentido, para denotar planos atómicos en estructuras hexagonales, en el contexto de este trabajo se ha usado la notación de Miller-Bravais de 4 índices redundantes ($hkil$), donde $i = -(h+k)$, en lugar de los tres índices de Miller (hkl) más habituales en la terminología de difracción de rayos X. Esto implica que las direcciones cristalográficas se denotarán con los índices $[uv tw]$, en lugar de $[u'v'w']$, donde $u = \frac{1}{3}(2u' - v')$; $v = \frac{1}{3}(2v' - u')$; $t = \frac{1}{3}(u' + v')$; $w = w'$ ^[Ott65]. La Figura 1.1 presenta una estructura III-N wurtzita genérica, en la que se hace uso de la notación especificada.

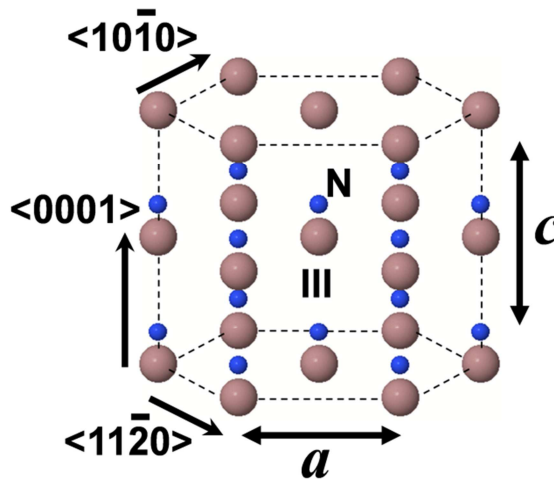


Figura 1.1. Celda unidad genérica de un nitruro 2H-III-N de tipo wurtzita.

La estructura wurtzita carece de un centro de inversión fijo perpendicular a su eje c , por lo que las superficies cristalinas pueden presentar carácter polar con exposición en la superficie de un elemento III (0001), o de nitrógeno (000 $\bar{1}$)^[Hel98]. La polaridad III o N confiere a los semiconductores III-N una polarización intrínseca o espontánea, $\vec{P}_{Sp}=P_{Sp}\vec{c}$, donde \vec{c} denota un vector unitario a lo largo de la dirección c ($\langle 0001 \rangle$). El valor de P_{Sp} depende en alto grado de las distancias interatómicas y de la identidad y radio de los átomos constituyentes, y básicamente se origina por la descompensación local de cargas que implica la diferencia de electronegatividad entre III y N. Por otro lado, ya que el tensor piezoeléctrico de la wurtzita tiene tres componentes independientes no nulos, a \vec{P}_{Sp} le acompaña una polarización piezoeléctrica*, cuya componente a lo largo de la dirección c es $\vec{P}_{PE}=(e_{33}\epsilon_c+2e_{31}\epsilon_a)\vec{c}$, donde ϵ_a y ϵ_c son, como se definirá en este capítulo con más precisión, las deformaciones de la celda unidad tensada en direcciones perpendiculares, y tanto e_{33} como e_{31} son componentes del vector piezoeléctrico de la wurtzita referidas a las tensiones de compresión y extensión (no a la de cizalla). Ambas componentes (intrínseca y piezoeléctrica) de la polarización, generan, en el entorno de la superficie de estos nitruros hexagonales, una densidad de carga eléctrica, o carga de polarización^[Amb98], de valor altamente relacionado con la composición del semiconductor (la composición del nitruro III-N, como se explicará más adelante, además tiene gran influencia en los parámetros reticulares de la celda unidad).

Mientras que en materiales III-N perfectamente uniformes esta densidad de carga se compensaría mediante una generación de cargas superficiales, en aquellos volúmenes inhomogéneos, ya sea una sola solución sólida con defectos estructurales o variaciones composicionales, o varias soluciones sólidas formando heteroestructuras (estructura formada por la unión de materiales cristalinos semiconductores de distinta composición, separados por una intercara distinguible), esta carga de polarización no se anula. Este hecho dota al material de propiedades singulares que no se encuentran (o lo hacen en menor grado) en otros semiconductores III-V. Para ciertas aplicaciones, esta polarización puede conllevar ciertas

* La polarización intrínseca (*spontaneous polarization*) se refiere al momento dipolar eléctrico en el material, sin que su estructura esté sometida a tensiones o esfuerzos que deformen la celda unidad; mientras que la polarización piezoeléctrica (*piezoelectric polarization*) se genera por la deformación de la celda unidad (compresión, extensión o cizalla) cuando la estructura está tensada.

ventajas, ya que ayuda, por ejemplo, a aumentar considerablemente la densidad de carga del canal de conducción de corriente en dispositivos electrónicos, tales como los transistores de alta movilidad de electrones (*High Electron Mobility Transistor*, HEMT)^[Asb97], cuyas heteroestructuras polares presentan intercaras entre distintos materiales en los planos perpendiculares a la dirección c .

Sin embargo, los efectos piezoeléctricos en heteroestructuras polares con nitruros tensados dan lugar a fenómenos negativos para el rendimiento de dispositivos electrónicos, como, por ejemplo, los efectos de confinamiento cuántico conocidos como efecto Stark^[Ber97]. Por tanto, para ciertos dispositivos optoelectrónicos, en los que la carga de polarización no supone ninguna ventaja esencial, la eliminación de dichos efectos mejora sustancialmente su rendimiento. En este sentido, dado que la inmensa mayoría de materiales y dispositivos III-N se fabrican en direcciones polares, en los últimos años se ha investigado mucho acerca de la fabricación de III-N en direcciones no polares (perpendicular a la polar) o semipolares (combinación de ambas direcciones). Las direcciones no polares comúnmente estudiadas son la $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, y la $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, perpendiculares a los planos prismáticos a $\{11\bar{2}0\}$ y m $\{10\bar{1}0\}$, respectivamente. Los planos prismáticos son perpendiculares al plano basal c $\{0001\}$, y, por tanto, las direcciones semipolares son perpendiculares a los planos piramidales, y oblicuos al plano basal y a los planos prismáticos.

1.1.3. Compuestos III-N binarios: GaN, AlN, InN.

De los compuestos binarios III-N, el más destacado por su amplitud de uso y grado de desarrollo es el **GaN**. Sus excelentes características semiconductoras, así como el hecho de tener una gran dureza mecánica y estabilidad química incluso a altas temperaturas, ha hecho de este semiconductor un material de alto interés, lo que ha llevado a acelerar su investigación, de modo que su tecnología de crecimiento está en una fase de madurez que no se ha alcanzado para otros semiconductores III-N. Esto ha permitido el desarrollo de dispositivos basados en el GaN tales como LEDs para frecuencias* desde el amarillo hasta el ultravioleta[†] (*ultraviolet*, UV)^[Den13], diodos láser en el azul y en

* El espectro visible (del rojo al violeta), corresponde, aproximadamente, a frecuencias entre los 450 y los 750 THz, esto es, longitudes de onda entre 750 nm y 400 nm, o energía de fotón entre 1,6 y 3,3 eV.

† Aproximadamente, el espectro ultravioleta se considera entre los 750 THz y 30 PHz, lo que corresponde a longitudes de onda los 400 y los 100 nm, o energías de fotón entre 3,3 y 12,5 eV. Se establece, además,

el verde^[Rar10,Ada10], fotodetectores, etc. Además, sin duda, el grado de avance en el conocimiento del GaN ha ayudado al mejor entendimiento de la fabricación y propiedades de otros materiales III-N. Como semiconductor con una gran anchura de la banda prohibida (*wide bandgap*, WBG), el GaN compite o crea sinergías con otros semiconductores WBG, como el SiC, en dispositivos como transistores de efecto campo para alta potencia, gracias a sus propiedades eléctricas ventajosas (valores altos de voltaje de ruptura, eficiencia y buena frecuencia de corte; y en una reducción dramática de peso y tamaño al necesitarse menos material respecto a las tecnologías más implantadas basadas en el silicio). Además, dado su *bandgap* (3,45 eV^[Gol07]), este compuesto tiene actividad optoelectrónica en la franja del azul-UV, conservando estas propiedades de emisión y detección con una calidad suficientemente alta como para llegar a la comercialización de dispositivos basados en él. Este buen comportamiento optoelectrónico se mantiene incluso a pesar de presentar una alta densidad de dislocaciones y fallos de apilamiento (defectos estructurales más comunes en monocristales de este compuesto). Todo esto ha generado una gran revolución en la industria optoelectrónica recientemente.

La tecnología basada en el GaN como soporte y material activo tiene sin duda un estado de desarrollo e impacto económico mayor que las establecidas para otros nitruros, aunque a veces es compatible con el uso de cantidades residuales de otros nitruros. Las industrias del transporte, fotovoltaica, las tecnologías de la información, consumo e iluminación, así como de la fabricación de sistemas de alimentación ininterrumpida (SAI), son los principales sectores de aplicación de dicha tecnología. En la Figura 1.2 se muestran las previsiones de crecimiento del impacto económico mundial de este compuesto según la consultora Yole Développement^[Rou11]. Sus usos más rentables están relacionados con la optoelectrónica y la electrónica de potencia. De una parte, los diodos emisores de luz (*Light Emitting Diode*, LED) y diodos láseres (*Laser Diode*, LD) basados en el GaN suponen una gran participación en las ventas mundiales de LEDs y LDs semiconductores ensamblados (cuyos ingresos se prevén que crecerán desde los \$8,9B generados en el año 2010; hasta \$25,7B estimados

la subdivisión, para frecuencias crecientes, de ultravioleta cercano, medio y lejano, que aproximadamente corresponden a UV de onda larga (UVA, correspondiente a longitudes de onda entre 400 y 320 nm), de onda media (UVB, entre 320 y 290 nm) y de onda corta (UVC, entre 290 y 100 nm).

para el 2015; y hasta \$30B en el 2020). Por otro lado, el GaN es hoy por hoy la principal elección para muchas aplicaciones en la electrónica de alta potencia, y está sustituyendo rápidamente al silicio. En este sector, el crecimiento y las previsiones de ingresos debidos a este compuesto son significativos. Desde los \$2,5M (\$2,5 millones) generados en el 2011, se estima que en el 2013 se alcancen los \$50M; los \$300M, en el 2015; y superen \$1B en el 2019, si se logra aumentar la producción en masa y la introducción del GaN en circuitería de vehículos eléctricos e híbridos^[Rou11].

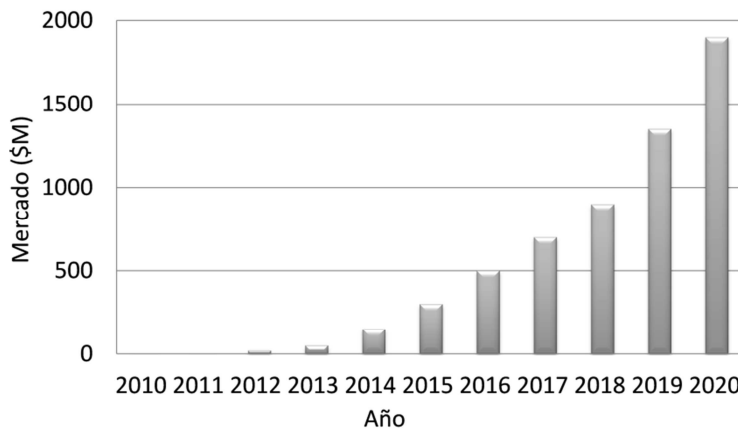


Figura 1.2. Volumen de mercado para dispositivos basados en GaN estimado por Yole Dév. (en millones de dólares) para la segunda década del s. XXI.

La gran dureza y resistencias térmica (con un punto de fusión cerca de los 3000°C ^[Mad04]) y química del **AlN** convierten a este material WBG en un buen candidato para dispositivos para sistemas a altas temperaturas (circuitería de motores, etc)^[Tak10]. Además de estas propiedades, su resistencia a altos campos eléctricos, y su transparencia en la zona del ultravioleta lejano (UVC), dado que presenta un valor de energía de *bandgap* de 6,21 eV^[Gol07], es hacen muy adecuado a este compuesto (sobre todo mediante su aleación con el GaN para formar el ternario AlGaN) para aplicaciones como láseres y LEDs en el UVC, y dispositivos de alta frecuencia y potencia. Por otro lado, la prominente piezoelectricidad del AlN se ha aprovechado para construir (i) sistemas micro y nano-electro-mecánicos (*Micro-Electro-Mechanical System*, MEMS; *Nano-Electro-Mechanical System*, NEMS), tales como micropalanca oscilantes (*cantilevers*) que soportan las puntas en microscopios de fuerza atómica^[Que11]; y (ii) dispositivos electroacústicos, como filtros resonadores de ondas acústicas en superficie (*Superficial Acoustic*

Wave, SAW)^[Elm03] o en volumen (*Bulk Acoustic Wave*, BAW)^[Löb01,Lan06,Fel11]. Estos resonadores acústicos aprovechan las excelentes propiedades físicas del diamante en combinación con capas finas (~1 μm) o ultrafinas (~100 nm) de AlN.

Entre los atractivos que hacen ventajoso al semiconductor binario **InN**, es reseñable que la baja masa del electrón en su seno le confiere una muy alta movilidad electrónica. Algunos resultados experimentales para InN no dopado intencionalmente presentan concentraciones de portadores de entre 10^{17} y 10^{18} cm^{-3} , y movilidades electrónicas de hasta $3500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 300K ^[Swa05,Cim06]. Otros cálculos teóricos indican que este valor podría ser tan alto como $12000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[Pol09] a temperatura ambiente. Este comportamiento electrónico, un valor de *bandgap* en el infrarrojo* ($0,68 \text{ eV}$ ^[Sch09]) y por tanto la capacidad de generar o detectar emisión de frecuencia del orden de THz^[Met10], hacen del InN un material muy atractivo para aplicaciones en dispositivos electrónicos y células solares de alta frecuencia, LEDs en el infrarrojo y dispositivos electrónicos de alta velocidad. Incluso, aleado con Mn, el InN tiene aplicaciones en la espintrónica^[Che04]. Sin embargo, el crecimiento de InN es aún hoy un desafío, dada la inestabilidad térmica del compuesto y la facilidad de formación de defectos estructurales^[Wan11, Wal12], algo extensible a las aleaciones con alto contenido de indio, con lo que sólo se han conseguido fabricar capas cristalinas de InN de alta calidad mediante técnicas de crecimiento epitaxial de alto control como la epitaxia de haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) y métodos relacionados con dicha técnica, como la eliminación de gotas mediante irradiación por haz de radicales (*Droplet Elimination by Radical beam Irradiation*, DERI)^[Sai02,Leb07,Yam10], aunque su fabricación en grandes volúmenes o superficies se encuentra todavía lejos de estar optimizado^[Mán12,Him13].

Uno de los problemas importantes a la hora de fabricar dispositivos basados en nitruros semiconductores radica en la falta de sustratos nativos (de composición química similar a los III-N) disponibles en grandes tamaños sobre los que producir una epitaxia de cristales III-N. Las ventajas más destacadas del uso de sustratos III-N, respecto a sustratos no nativos, serían la reducción de la densidad de defectos

* Las frecuencias del infrarrojo varían desde los 300 GHz a los 300 THz, lo que corresponde, aproximadamente, a energías de fotón menores de 1 eV, y longitudes de onda entre 1mm y $1\mu\text{m}$, por lo que, en esta banda de frecuencias, se suele hablar de ondas sub-milimétricas.

estructurales (al minimizarse los desajustes reticular y de coeficientes térmicos), el aumento de capacidad para disipar potencia en el dispositivo (gracias a la alta conductividad térmica de los nitruros), y la menor posibilidad de que ocurran fenómenos indeseables de interdifusión atómica (dada la compatibilidad química entre soporte y material soportado). Existe un gran interés económico en la obtención de este tipo de sustratos, por ejemplo, la entrada de los nitruros del grupo III en el mercado de automóviles eléctricos e híbridos exige el desarrollo de obleas de tamaños de al menos 4" (pulgadas) de diámetro de GaN. Actualmente, los sustratos comerciales monocristalinos de mayores dimensiones son de 2" para GaN polar, de 26mm x 26mm para GaN no polar y semipolar^[Dwi12] fabricados mediante crecimiento amonotérmico (*Ammonothermal Growth*, AG); y de 25,4mm de diámetro para AlN polar y no polar^[Sit12], fabricados mediante transporte físico de vapor (*Physical Vapor Transport*, PVT). La falta de sustratos nativos afecta en mayor medida a la baja abundancia de alternativas con superficies no basales sobre las que se puedan producir la epitaxia de capas III-N no polares^[Sch11], y sólo en los últimos años ha sido posible empezar a fabricar prototipos de dispositivos que hacen uso de estos nitruros no polares, que no son objeto de estudio en la presente tesis.

1.1.4. Aleaciones III-N ternarias y cuaternarias: AlGa_N, InGa_N, InAlN, InAlGa_N.

La posibilidad de fabricar aleaciones III-N poli-elementales de 3 o 4 especies atómicas distintas abre un gran campo de oportunidades para la ingeniería de estos semiconductores, porque permitiría elegir *a priori* las propiedades de dichas aleaciones mediante la variación de su composición. Esto posibilitaría diseñar dispositivos basados en capas de materiales con una funcionalidad "a la carta". La Figura 1.3, construida a partir de los valores propuestos por Sakalauskas y colaboradores^[Sak11,Gol07] muestra los valores de energía de banda prohibida (línea discontinua) y parámetros reticulares a_0 (línea continua) que, en principio, se podrían obtener para toda la familia de 2H-III-N (rangos dentro de unas u otras líneas de la figura) en función de la variación de la composición (x , y , z) para los binarios y las aleaciones $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$, $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$ e $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ (con $x + y + z = 1$). Se presenta también el rango de energías correspondiente al espectro visible. Aunque aún se discute sobre si las propiedades de estas

aleaciones se comportan de forma totalmente lineal respecto a aquellas de los compuestos binarios o si existe una cierta desviación (cosa que se refleja en el desdoblamiento de las líneas discontinuas debido al llamado parámetro de curvatura o *bowing*), todo parece indicar que es lineal para los parámetros la constantes reticulares y elásticas, y no lineal para los valores del *bandgap*. Por tanto, la ingeniería de estos nitruros es indiscutiblemente atractiva por el abanico de posibilidades que ofrece.

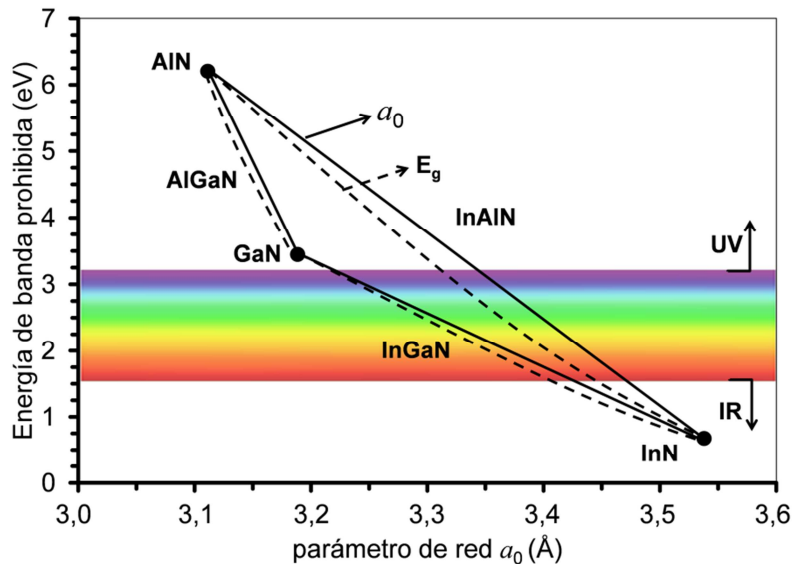


Figura 1.3. Energía de banda prohibida (línea discontinua), y constante reticular de la base hexagonal (línea continua), a_0 , para el sistema III-N.

Sin embargo, aún no es posible obtener todas estas aleaciones para cualquiera de los valores de composición. Para el desarrollo de estos materiales existen dos aspectos fundamentales: (i) que haya buena miscibilidad entre los átomos que conforman los compuestos III-N, ya que para su crecimiento es imprescindible que se consigan al menor coste mezclas homogéneas con los elementos del grupo III dispuestos en posiciones aleatorias del cristal; y (ii) que estos compuestos y aleaciones puedan quedar ensamblados en capas apiladas de composiciones y niveles de dopaje variables (formando heteroestructuras), ya que las tecnologías necesarias para conseguir el control de estas características a niveles de monocapas (*Monolayers*, ML) de átomos no son ni triviales en su diseño ni de desarrollo simple. Por tanto, la diferencia en la química y en la estructura a nivel atómico entre los distintos compuestos binarios supone una limitación a la hora de mezclarlos homogéneamente.

Así, el crecimiento de aleaciones de combinaciones del InN con GaN y/o AlN (InGa_zN, InAlN y InAlGa_zN) de gran calidad, sobre todo con contenidos medios-altos de In, tiene una gran dificultad debido a la gran diferencia en las constantes reticulares entre el AlN o el GaN y el InN, con lo que se estima que existe una elevada entalpía de mezcla^[Jia96,Fer02] y por ende una baja miscibilidad comprobada. También, debido a la elevada presión de vapor del N₂ sobre el InN, el crecimiento de InN y de aleaciones ricas en In necesita realizarse a temperaturas mucho más bajas que la necesaria para la síntesis de otros nitruros como AlN, GaN o AlGa_zN, del orden de 400-750 °C, y por ello todavía se dedica mucho esfuerzo para optimizar las técnicas de crecimiento aplicadas a estos materiales.

Las aleaciones **Al_yGa_zN**, con $y + z = 1$, (para las que ya se obtiene cualquier composición^[Son07]) generaron un gran interés para el desarrollo de dispositivos que trabajasen en el rango UV. La relativamente alta movilidad de los portadores de carga, una frecuencia de corte bastante bien definida y la alta eficiencia cuántica del AlGa_zN ha permitido el desarrollo de elementos basados en este semiconductor, tales como fotodiodos Schottky, fotodetectores de unión p-n, fototransistores, fotodiodos de configuración metal-semiconductor-metal y otros dispositivos que se fabrican desde hace cerca de 10 años. Hoy en día, en combinación con GaN o AlN este ternario es la opción más común para heteroestructuras de alta eficiencia, como HEMTs, y en MEMS y NEMS, que se usan como sensores piezoeléctricos, de presión y de deformaciones, de capacidad eléctrica, etc.

Las aleaciones de **In_xGa_zN** ($x + z = 1$) pueden ser *a priori* activas en el amplio rango de banda prohibida que va desde 3,4 eV para ($x = 0$) hasta 0,63 eV para $x = 1$, algo que se aclaró tras el refinamiento del valor de *bandgap* para el InN (antes del 2001, se aceptaba que éste tenía un valor de 1,9 eV^[Amb98]). No obstante, la fabricación de capas gruesas con composiciones con x entre 0,3 y 0,9 todavía no está del todo controlada, debido a la gran deformación y consiguientes defectos introducidos no sólo por la tensión de desajuste reticular, sino también por tratarse de capas tan ricas en In y sus dificultades de mezcla asociadas^[Str12]. La separación de fases supone una consideración adicional a tener en cuenta en las aleaciones de In_xGa_zN, particularmente en las composiciones cercanas a $x = 0,5$. Aunque este es uno de los principales problemas observados en el desarrollo de

este material, se ha demostrado que se pueden producir películas monofásicas de estas composiciones intermedias con modulación fina de composición sobre InN y GaN^[Li05,Bel13]. Incluso se han realizado algunas demostraciones de fabricación en todo el rango de posibles composiciones ($0 < x < 1$) de monocristales de una sola fase para nanohilos y capas delgadas^[Kuy07,Mor09].

A pesar de la dificultad comentada en la fabricación de este material, ya se consiguen capas, pozos cuánticos múltiples (*Multi-Quantum Wells*, MQW) y puntos cuánticos múltiples (*Multi-Quantum Dots*, MQD) de InGaN sobre GaN de calidad suficiente como para usarlas en dispositivos reales, mediante las técnicas de MBE^[Kom08,Sie11], de deposición química en fase vapor de compuestos metalorgánicos (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD^{*}), hasta alrededor de valores de $x = 0,5$ ^[Tun12,Ohk12]. Por tanto, aunque el potencial optoelectrónico del InGaN abarca una ventana de frecuencias que va desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, en estos momentos este material sobresale en la implementación de LEDs, LDs y otros dispositivos optoelectrónicos comerciales que trabajan en el UV y el verde^[Mat05, Miy09, Ler11,Rou11], hasta el punto que todos los dispositivos de alta eficiencia LDs en el violeta y LEDs en el verde, el azul y el blanco, se basan en el uso de pozos cuánticos (*Quantum Well*, QW) de InGaN^[Chi05,Zha13]. Precisamente, la eficacia y fiabilidad de emisores en el verde todavía están muy por debajo de sus análogos en el rojo y el azul; esto es debido a la gran caída de eficiencia cuántica observada en este rango de frecuencias para las composiciones adecuadas de aleaciones que puedan emitir directamente en estos rangos, como el InGaN (desde $x > 0,25$) o el AlGaInP; problemática conocida como “*green gap*” o franja de emisión pobre en el verde^[Phi07,Kram07]. Esto permitiría, por ejemplo, prescindir de los sistemas usados para multiplicar la frecuencia (o generación de segundos armónicos, por la que se combinan fotones, dando lugar a otros de frecuencia doble de la inicial), que hacen uso de los láseres infrarrojos^[Liu08]. De hecho, el uso de láseres de azul permite obtener, mediante dicho fenómeno de multiplicación de frecuencia, láseres en el UVC^[Tan08]. En este sentido, se estudian alternativas para mejorar la ganancia óptica, así como conseguir un mejor comportamiento térmico y una respuesta óptica más directa. Se han sugerido opciones como la generación de

* Esta técnica también se conoce como epitaxia en fase vapor de compuestos organometálicos (*Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy*, MOVPE).

interdifusión atómica para conseguir intercaras menos abruptas entre los pozos de InGaN y sus barreras (*Quantum Well Inter Mixing*, QWIM)^[Odo12], o el uso de orientaciones semipolares y no polares, para crecer InGaN lo que en teoría permitiría una mejor incorporación de In, con efectos disminuidos de polarización^[Siz12]. Efectivamente, el uso de estas orientaciones semipolares está permitiendo superar este *green gap*, con resultados relativamente recientes como el desarrollo del primer “auténtico LD verde” (*true-green LD*), usando estructuras QW de InGaN semipolar sobre GaN^[Tak12]. El InGaN también ha sido considerado para la industria energética (por su aplicabilidad al desarrollo de células fotovoltaicas^[Hor09, Jam12, Seo13, Lin13]); y este ternario es usado ocasionalmente fuera del contexto de la optoelectrónica, como por ejemplo en el diseño de algunos tipos de transistores HEMTs.

El ternario $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$, donde $x + y = 1$, es un material muy atractivo debido a que puede cubrir un gran rango de energía de banda prohibida, presenta gran estabilidad térmica, compensación de banda prohibida (*bandgap offset*), y selectividad en el grabado químico (*selective etching*); y da lugar a un gran desajuste de índice de reflexión y de polarización respecto al GaN y al AlN (lo que significa una ventaja en el diseño de ciertos dispositivos basados en heteroestructuras, como DBRs o HEMTs). Sin embargo, es frecuente que se produzcan filtraciones de corriente de portadores al usar este material en dispositivos electrónicos, y la tecnología del InAlN todavía se encuentra en una fase reciente^[Gra12]. Además, existen cálculos teóricos que predicen que el $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$, sufriría de descomposición espinoidal para $0,16 < x < 0,70$, así como separación de fases para $x > 0,17$ (para una temperatura de crecimiento en torno a los 700°C)^[Mat97, Tak00, Dei05], lo que significa que la región de inmiscibilidad para el InAlN es más amplia que para el InGaN, y por tanto se espera que el crecimiento de capas ternarias de composición controlada sea incluso más difícil que en el caso del InGaN. De hecho, muchos de los estudios microestructurales en películas de InAlN sobre GaN muestran la presencia de separación lateral de fases durante la fabricación (con dominios paralelos a la dirección de crecimiento) que hace que se forme una estructura vertical de agrupaciones de composición rica en Al con forma de panel de abeja en el plano de crecimiento (*honeycomb*)^[Zho07, Sah09].

No obstante, el InAlN como semiconductor activo tiene atractivos para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica siendo usado como componente de UV-LEDs^[Nic05,Zha12], láseres^[Cas10], reflectores de Bragg distribuidos (*Distributed Bragg Reflectors*, DBRs)^[Dor05,Gac10], o, incluso (dada su selectividad para el grabado químico) en capas de sacrificio para máscaras en tecnología microelectrónica^[Sim08]. También se usa en electrónica de potencia combinado con GaN, por ejemplo, para partes de HEMTs, como alternativa al más común al AlGaIn^[Kir10]. Incluso, se está empezando a estudiar su potencialidad para dispositivos que trabajen a temperaturas tan bajas como -200°C^[Zha13iii], y altas como 600°C^[Her13], o 1000°C^[Mai12].

Por último, el sistema cuaternario $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$), menos explorado, también es de particular interés. La gran ventaja de las aleaciones cuaternarias sobre las ternarias es que las propiedades del material no tienen una relación unívoca con la composición. De este modo, por ejemplo, se puede variar la energía de banda prohibida sin modificar también el parámetro reticular, pudiéndose obtener, para diferentes valores de *bandgap*, heteroestructuras con capas crecidas no sólo pseudomórficamente respecto al sustrato, sino también libres de deformación debido a desajustes reticulares (lo que se denomina “ajustadas a la red” o *lattice-matched*, LM)^[Moh95].

La temperatura de crecimiento es el parámetro más crítico a la hora de conseguir buenas calidades cristalinas, debido a que se requiere un balance entre las altas temperaturas típicas para crecer capas de alto contenido de Al o Ga y las bajas temperaturas necesarias para una incorporación eficaz de In. Hay tan alta dependencia entre la temperatura del sustrato y la incorporación de In, que los distintos gradientes existentes en una oblea durante una deposición suelen provocar rupturas de la uniformidad composicional. El contenido o fracción molar de AlN también parece influir bastante en el comportamiento del indio. Otro factor determinante en la calidad de la epicapa es la velocidad de crecimiento de la misma. Se han descrito las propiedades emisoras de epicapas de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ sobre heteroestructuras GaN/zafiro mediante MOCVD tanto para composiciones $0 < x < 0,05$ y temperaturas de crecimiento de 850°C^[Sui08,Nee09], como para composiciones $0,014 < x < 0,3$ y $0 < y < 0,16$, y temperaturas de 750°C^[Mcl96,Hu11]; y por epitaxia de haces moleculares asistida por plasma (*Plasma Assisted Molecular Beam*

Epitaxy, PAMBE) para un rango de composición de $0 < x < 0,16$ y $0,05 < y < 0,3$ y temperaturas en el rango de 565 a 660°C^[Bej08], confirmándose que la fabricación de este cuaternario para porcentajes de In cada vez mayores exige disminuir la temperatura de crecimiento (debido a que para temperaturas cada vez más elevadas se aumenta la disociación de los enlaces In-N y la reevaporación del In inyectado durante el proceso MBE) y la cantidad de Al incorporada (ya que el aumento del flujo de Al favorece la segregación de In)^[Ave99,Bej08]. Los LEDs para el UV y el UVC fabricados a partir de esta aleación cuaternaria^[Gha12,Lob13] muestran una eficiencia mayor que en caso de otras aleaciones In(Al,Ga)N, ya que (i) se ha demostrado el incremento en la fotoluminiscencia, para longitudes de onda entre 315 a 370 nm, que se produce en capas de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ con $0,02 < x < 0,05$ por efecto de la segregación de indio^[Hir02,Fu11,Wan13]; y (ii) la intensidad de emisión generada por estas aleaciones cuaternarias no es tan sensible a la presencia de dislocaciones como en el caso de las ternarias (In,Al,Ga)N^[Hir04]. Además, se espera incrementar la eficiencia de estos dispositivos optoelectrónicos mediante la eliminación de los efectos de polarización (efectos Stark), para lo que se investigan orientaciones no polares y semipolares de capas de InAlGa^[Mor12]. Por otra parte, el InAlGa^[Mor12] se ha usado con éxito para la fabricación de, por ejemplo, células fotovoltaicas^[Gha12iii], fotodetectores^[Lee10] o HEMTs^[Lim10].

1.1.5. Heteroepitaxia, elasticidad, y espesor crítico de III-N binarios.

El crecimiento heteroepitaxial* ha demostrado ser sumamente útil a la hora de sintetizar grandes superficies expuestas de materiales monocristalinos para los que no existen métodos de producción en forma de monocristales individuales de gran volumen (*bulk*).

En una heteroestructura fabricada a lo largo de la dirección polar, con compuestos nitruros binarios implicados, es posible que la influencia del sustrato someta a la capa de III-N hexagonal que se dispone justo encima de éste a una distorsión de tipo tetragonal (considerando al rectángulo formado por lados iguales a los parámetros a y c , es decir, el motivo que se repite en un plano prismático) debido a la tensión biaxial generada en la intercara como

* Consiste en la deposición de una película monocristalina sobre un sustrato cristalino pero de distinto parámetro reticular, manteniéndose una coherencia entre los planos y direcciones cristalográficas.

causa del desajuste reticular entre sustrato y capa. Esto confiere a la epicapa una desviación de sus parámetros instantáneos de red (a y c) respecto a los que le corresponderían a la misma estructura si estuviese relajada (a_0 y c_0), esto es, no deformada. De este modo, se debe tener en cuenta que un heterosistema evoluciona de forma dinámica entre dos casos extremos. Durante el crecimiento pseudomórfico, cuando la epicapa es todavía muy delgada, los parámetros de red de la epicapa se adaptan a los del sustrato ($a_{\text{epicapa}} = a_{\text{sustrato}} \neq a_0 \text{ epicapa}$, $c_{\text{epicapa}} \neq c_0 \text{ epicapa}$). Por otro lado, cuando la epicapa supera un determinado espesor crítico (h_c) se relaja totalmente porque la influencia electrostática del sustrato en su seno ya no es notable ($a_{\text{epicapa}} = a_0 \text{ epicapa} \neq a_{\text{sustrato}}$; $c_{\text{epicapa}} = c_0 \text{ epicapa}$). De todos modos, es muy habitual encontrar que una epicapa se encuentre en un estado intermedio de relajación parcial. En este caso, ambos parámetros de red tienen valores comprendidos entre los que tendrían en los dos casos previos. En cualquier caso, se puede definir el desajuste reticular entre el sustrato y la epicapa (*lattice mismatch* o *misfit*) como se indica en la ecuación 1.1, donde d_0 hace referencia a una de las constantes reticulares (parámetros de red relajados, a_0 o c_0) de epicapa y sustrato.

$$f = \frac{d_{0 \text{ epicapa}} - d_{0 \text{ sustrato}}}{d_{0 \text{ sustrato}}} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Si se considera la teoría para medios elásticos anisótropos para el caso de compuestos III-N binarios con estructura wurzita, en el sistema de coordenadas donde el eje z se sitúa a lo largo de la dirección c de crecimiento [0001], y por tanto el plano de coordenadas x - y coincide con el plano basal (0001), hay que considerar tres relaciones de Poisson posibles dependiendo de la dirección de la tensión aplicada. Estos módulos de Poisson (ν_{ij}) se pueden definir como el cociente entre la deformación transversal (i) y axial (j), asumiendo la aplicación de una tensión uniaxial y se expresan según las ecuaciones 1.2.

$$\nu_{xy} = \frac{C_{33}C_{12}-C_{13}^2}{C_{33}C_{11}-C_{13}^2}; \nu_{xz} = \frac{C_{13}(C_{11}-C_{12})}{C_{33}C_{11}-C_{13}^2}; \nu_{zx} = \frac{C_{13}}{C_{11}+C_{12}} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde C_{ij} son las constantes elásticas del material.

Es también posible definir (ecuaciones 1.3) un coeficiente experimental de las tensiones perpendiculares (R^S), en el que los

términos ε_a y ε_c hacen referencia a las deformaciones ortogonales producidas por las tensiones biaxiales a las que está sometida la celda unidad en las direcciones de los parámetros reticulares a y c , respectivamente.

$$R^S = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a}; \quad \varepsilon_d = \frac{d - d_0}{d_0} \quad \text{Ec.1.3}$$

para $d = a, c$. Se entiende que d hace referencia al parámetro reticular tensado, mientras que d_0 es el relajado o constante de red propia del material en cuestión, de igual modo que se usó en la ecuación 1.1.

También pueden ser de utilidad otros coeficientes elásticos tales como los de Poisson isótropo (R^N), relajación de deformación biaxial (R^B) y deformación hidrostática (R^H), que se calculan a partir de las expresiones mostradas en las ecuaciones 1.4.

$$R^N = -2 \frac{\nu}{1-\nu}; \quad R^B = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}}; \quad R^H = \frac{C_{11}+C_{12}-2C_{13}}{C_{33}-C_{13}} \quad \text{Ec. 1.4}$$

Como se comentó en párrafos anteriores, si el espesor de una epicapa tensada aumenta lo suficiente, alcanzará el llamado h_c o espesor de capa crítica (*Critical Layer Thickness, CLT*), momento en que la estructura cristalina de la epicapa se relaja de tensiones y recupera sus parámetros propios o relajados, perdiendo el carácter pseudomórfico respecto al sustrato. Es entonces cuando la energía elástica acumulada en la epicapa se libera mediante la formación de dislocaciones de desajuste (de las que se hablan en siguientes apartados) situadas justo entre la epicapa y su sustrato. De esta forma, el valor de este espesor crítico se puede obtener mediante un balance de (i) energías, calculando el grosor que hace mínima la energía producida al introducir una dislocación de desajuste en la intercara; o bien (ii) mecánico, al obtener el espesor para el que la tensión de cizalladura crítica resuelta se hace lo suficientemente grande como para formar o deslizar una dislocación de desajuste en la intercara.

Así, desde que Frank y Van der Merwe^[Fra49] introdujeran el concepto de espesor crítico a finales de los años cuarenta del s.XX, muchos investigadores han estudiado y propuesto distintos modelos para la predicción de dicho espesor para capas simples usando distintas aproximaciones. Algunos de los modelos más populares, son,

por ejemplo, los de Matthews y Blakeslee y sucesivas modificaciones^[Mat76,Bea96], People y Bean^[Peo86], o Fischer^[Fis94], cuyas expresiones para el espesor crítico se recogen en las ecuaciones 1.5, indicadas como h_c^{MB} , h_c^{PB} y h_c^F , respectivamente. Para el crecimiento de un cristal hexagonal en dirección polar, en estas ecuaciones (i) ν es el módulo de Poisson ν_{zx} , tal y como está definido en las ecuaciones 1.2; (ii) a_0 es el parámetro reticular relajado de la epicapa; (iii) b es el módulo del vector de Burgers* de la dislocación de desajuste (considerada al realizar el balance, bien de energías, bien mecánico, para el cálculo del espesor crítico, según el modelo elegido); (iv) λ es el ángulo entre el vector de Burgers y la dirección en la intercara perpendicular a la línea de dislocación; (v) θ es el ángulo entre la línea de dislocación y su vector de Burgers; y (vi) f es el desajuste reticular tal como se definió en la ecuación 1.1.

$$\begin{aligned}
 h_c^{MB} &= \frac{b(1 - \cos^2(\theta\nu))}{8\pi(1 + \nu)f\cos^2\lambda} \ln\left(\frac{4h_c}{b}\right) \\
 h_c^{PB} &= \frac{1}{16\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1 - \nu}{1 + \nu}\right) \left(\frac{1}{f^2}\right) \left(\frac{b^2}{a_0}\right) \ln\left(\frac{h_c}{b}\right) \\
 h_c^F &= \left(\frac{b\cos\lambda}{2f}\right) \left(1 + \frac{1 - \cos^2(\theta\nu)}{4\pi(1 + \nu)\cos^2\lambda}\right) \ln\left(\frac{h_c}{b}\right)
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 1.5}$$

A pesar de que los modelos citados fueron ideados para heteroepitaxias entre cristales cúbicos de sólidos elementales, existen resultados que confirman que, con modificaciones para adaptarlos a la simetría hexagonal, el modelo de People y Bean^[Hol07,Hol08], o, más recientemente, el de Fischer^[Mor09] son los que más se aproximan al comportamiento de capas de semiconductores III-N. El modelo de People y Bean deduce el valor para h_c a partir de un balance energético, mientras que el de Fischer hace uso de un balance mecánico. Más concretamente, éste último modelo hace uso del método de la fuerza-imagen, que consiste en establecer, en el marco de la teoría elástica para medios continuos, una imagen especular como condición de contorno para la superficie de una heteroestructura real (finita) deformada por un desajuste reticular. Esta imagen especular introduce dislocaciones imaginarias (imágenes de las reales), de modo que el campo de tensiones generado por

* Este vector indica la magnitud y dirección del desplazamiento de los átomos, de una red cristalina, en torno a un defecto lineal. Así, a un defecto lineal dado se le puede asociar un vector de Burgers concreto.

ambos tipos de dislocaciones se anula en la superficie. De este modo, se puede obtener el campo de tensiones y deformaciones en la heteroestructura y el espesor crítico de capa, teniendo en cuenta que, en el equilibrio, el desajuste reticular en la capa deformada no se compensará totalmente con la formación de dislocaciones de desajuste, sino que existirá una cierta deformación elástica (relacionada con el espesor de la capa).

1.1.6. Defectos extensos estructurales habituales en capas III-N.

Se considera defecto estructural a una distorsión o imperfección de la red cristalina que afecta al menos a una magnitud equivalente a las distancias del enlace atómico presente. Este apartado se centra exclusivamente en defectos de una o más dimensiones, sin considerar la revisión a los estudios de defectos puntuales.

Como se ha detallado en la sección anterior, en los sistemas heteroepitaxiales, al alcanzarse el espesor crítico de capa, se forman defectos lineales en la intercara. Este tipo de defectos de intercara, que, por tanto, se propagan con sus líneas paralelas al plano de crecimiento y con su vector de Burguers perpendicular a esta línea, ya que se tratan siempre de dislocaciones de arista, se denominan “dislocaciones de desajuste” (*Misfit Dislocations*, MDs) y han sido caracterizados para todo tipo de semiconductores, incluyendo a los nitruros III-N^[Loz07]. Evidentemente, sus densidades son directamente proporcionales al desajuste reticular entre los cristales que generan esa intercara.

Otros defectos lineales que suelen aparecer de forma extendida en medio de las capas de semiconductores y que, a veces, pueden atravesar a, o tener segmentos en, intercara, se conocen como dislocaciones de propagación (*Threading Dislocations*, TDs). Las TDs pueden tener carácter de hélice (*screw*), arista (*edge*) o mixto, y las líneas suelen autoaniquilarse, quedar bloqueadas en otros defectos planares, o desembocar en las superficies. Cabe destacar que la presencia de una alta densidad de TDs en el seno de los materiales nitruros III-N no es tan dramática para el funcionamiento de dispositivos optoelectrónicos basados en éstos como lo sería para otros semiconductores. De hecho, para el GaN que es el más desarrollado de todos ellos, pocas veces se han descrito volúmenes

con una densidad de TDs menor que 10^5 cm^{-2} . El desempeño de funciones con estas altas densidades de TDs es algo impensable para las obleas de Si o GaAs que se usan en dispositivos electrónicos. Sin embargo, se han fabricado LEDs de GaN que incluso emiten con valores de 10^9 cm^{-2} TDs.

En compuestos y aleaciones III-N también han sido observados varios tipos de defectos planares o volumétricos como son los fallos de apilamiento (*Stacking Faults*, SF), la presencia de regiones de distintas fases cúbicas y hexagonales mezcladas, o regiones de la misma fase hexagonal con pequeñas o grandes desorientaciones (*Domain Structures*, DS), y las intercaras entre estos dominios, que pueden presentarse como una falta de coherencia entre cristales adyacentes (*Domain Boundaries*, DB), a veces incluso acompañadas por una inversión de la polaridad entre estos dominios (*Inversion Domain Boundaries*, IDB).

Respecto a la formación de otros tipos de defectos más concretos de aleaciones ternarias o cuaternarias, se sabe también que, sobre todo debido a la baja miscibilidad de las especies implicadas, a veces realizado por una posible deformación biaxial, se puede producir un efecto de separación o segregación de fases con distintas composiciones químicas (*Phase Separation*, PS)^[Tab02], así como reordenamientos atómicos a nivel local (*Atomic Ordering*, AO)^[Rut98, Beh99].

La separación de fases en una aleación III-N generalmente implica la diferenciación por dominios verticales de tamaños de decenas de nanómetros o de micras a lo largo de toda la capa, normalmente, de dos o más fases distintas en las que varían las cantidades relativas de aleantes, en lugar de distribuirse homogéneamente a lo largo de todo el volumen, como corresponde al caso de una aleación monofásica ideal. Estas fases se encuentran en muchos casos distribuidas de forma alterna con un espaciado característico en sus anchos y entre ellas, por lo que aquí se puede hablar de modulación de la composición^[Ban93] (en algunos casos esta distribución puede ser el producto de una descomposición espinodal^[Shi93]). Por tanto, la heterogeneidad asociada a la separación de fases puede observarse a distintos niveles que van desde el micrométrico hasta el nanométrico. Se podría hablar, por tanto, de “segregación fina” de las fases si las

fases se segregan en un rango de las pocas unidades de la nanoescala (donde se hace más difícil su observación).

Se produce, además, *atomic ordering*, cuando a nivel muy localizado los átomos de la aleación se secuencian a lo largo de direcciones o planos cristalográficos concretos en disposiciones distintas a las que le corresponderían al cristal supuestamente perfecto (disposición aleatoria de los átomos de elementos del grupo III), algo que no tiene por qué afectar a la homogeneidad composicional de un volumen de III-N incluso a escala nanométrica y que también dificulta enormemente su caracterización.

Por tanto, en III-N ternarios y cuaternarios ideales se esperaría que los cristales consistiesen en un entramado atómico de dos subredes interpenetradas, estando los átomos de N en una subred y los del grupo III en la otra, aunque las especies atómicas III con radios covalentes distintos estarían dispersas de forma aleatoria en su red respectiva. Podría ocurrir que los tipos de desviaciones a la disposición aleatoria de las distintas especies (PS, AO) puedan coexistir en el mismo material. La PS es un defecto común en aleaciones ternarias de InAlN, InGaN y AlGaIn, y, por ejemplo, en el InAlGaIn hexagonal polar se ha detectado separación de fases, de forma gruesa como dominios, y de forma fina como modulación de composición en las direcciones *a* y *b* ortogonales y paralelas a la intercara; y *ordering* en la dirección *c*, perpendicular a ésta, evidenciándose mediante un inesperado reordenamiento de átomos en los planos (0001). Los pocos estudios de caracterización de la microestructura realizados antes del comienzo de la presente tesis doctoral sobre estas aleaciones cuaternarias InAlGaIn depositadas mediante MOCVD sobre GaN demuestran que se ha de esperar como común la separación de fases hexagonales acompañada por modulaciones regulares de la composición y reordenamientos atómicos incluso para composiciones LM^[Men08], y para composiciones más variadas se han registrado fallos de apilamiento de forma extendida con fases cúbicas mayoritarias, que no es la fase esperada cuando se crecen III-N sobre superficies de GaN^[Men08ii].

I.2. Transistores de Alta Movilidad de Electrones (HEMT).

Las heteroestructuras estudiadas en el marco de esta tesis han sido fabricadas con objeto de ser integradas en nuevos dispositivos para la electrónica de potencia conocidos como transistores de alta movilidad de electrones o HEMTs, a pesar de que, en algunos casos, como se verá en el capítulo VII, también se podrían aplicar a la fabricación de otros dispositivos basados en semiconductores. Por tanto, es necesario conocer este dispositivo para la plena comprensión de algunos resultados presentados a lo largo del texto y así hacer patente el gran potencial de las nuevas heteroestructuras aquí propuestas.

I.2.1. Conceptos básicos. Papel dentro de la electrónica de potencia.

La electrónica de potencia se encarga del desarrollo de circuitos eléctricos para el control, conversión y transporte de energía eléctrica o electromagnética entre un emisor y un receptor. Los sistemas electrónicos asociados a esta rama de la electrónica manejan niveles de potencia* típicamente más elevados (desde los mW hasta los GW) que otras ramas de la electrónica (optoelectrónica, electrónica de control, electrónica digital, etc.). Por otro lado, cabe indicar que los sistemas electrónicos de potencia trabajan con señales de frecuencias típicamente menores a los 300 THz, esto es, menores que, por ejemplo, la optoelectrónica (en la que se pueden alcanzar los 30 PHz del UV lejano).

A partir de la fabricación del primer transistor semiconductor (1948) y más tarde del primer tiristor (1958), la electrónica de potencia ha experimentado grandes avances tanto en sus campos de aplicación como en la optimización de la eficiencia y fiabilidad de los dispositivos electrónicos relacionados, tales como diodos, tiristores, rectificadores, transistores de unión bipolar, y transistores de efecto campo (precisamente, la familia de dispositivos a la que pertenecen los HEMTs).

Un transistor de efecto campo (*Field Effect Transistor*, FET) es un dispositivo de tres terminales (puerta, drenador y fuente) controlado

* La potencia de un dispositivo es el producto del voltaje al que está sometido por la corriente que lo atraviesa, y está íntimamente relacionada con el calor que disipa a su entorno.

por voltaje. Entre los terminales fuente (*source*, S) y drenador (*drain*, D), por las propiedades de los semiconductores que conforman el FET, se establece un canal de portadores de carga eléctrica. Al aplicar a la puerta (*gate*, G) un voltaje (V_{GS}) suficientemente alto (mayor que un voltaje umbral o *pinch-off*, V_{Th} , cuyo valor está determinado por el dispositivo en sí), se genera una corriente hacia el drenador (I_{DS}) que aumenta su intensidad y llega a la saturación al aumentar el voltaje aplicado al drenador (V_{DS}). El valor máximo de la intensidad en el drenador, para un canal dado, depende del valor de la tensión de puerta. Para valores de la tensión de puerta (V_{GS}) menores que la tensión umbral, el transistor funciona idealmente como un terminal abierto. Una vez alcanzada la tensión de ruptura (V_{BR}), el choque coulombiano de los portadores de carga con los iones es suficientemente alto como para deteriorar el dispositivo. La Figura 1.4 presenta el símbolo electrónico de un FET y una curva I_{DS}/V_{DS} genérica. La observación y análisis de estas curvas constituyen una forma común de examinar el comportamiento eléctrico de un transistor FET.

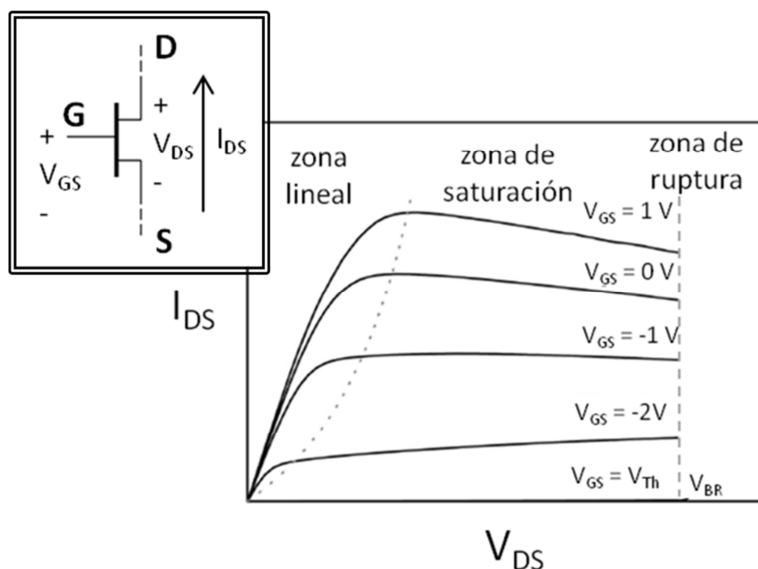


Figura 1.4. Símbolo y comportamiento eléctrico (I_{DS}) de un FET en función de V_{GS} y V_{DS} .

Los FETs pueden trabajar en rangos de potencia desde los pocos mW hasta centenares de MW, y para frecuencias desde 50 MHz hasta centenas de GHz^[Ras11]. Debido a que se trabaja con sistemas electrónicos y semiconductores que configuran circuitos integrados (*Integrated Circuit*, IC), esto es, no discretos, existe un gran número de efectos capacitivos, resistivos e inductivos que se han de tener en

cuenta tanto en el modelado previo de los dispositivos y conexiones, como en el diseño inicial del circuito integrado completo. Incluso, muchos de esos efectos son imposibles de prever (efectos parásitos). No obstante, el rango de funcionamiento y respuesta global del dispositivo en sí puede mejorarse, además de con un diseño óptimo del IC, perfeccionando las estructuras de los semiconductores implicados mediante un proceso mejorado de fabricación (crecimiento cristalino), esto es, mejorando su calidad cristalina y adecuando sus composiciones químicas.

Los transistores FET de homounión (*Junction FET*, JFET), o de unión metal-óxido-semiconductor (*Metal-Oxide-Semiconductor FET*, MOSFET), generan el canal entre la fuente y el drenador mediante la distribución de cargas que se produce al poner en contacto materiales semiconductores con dopajes de impurezas tipo p y tipo n. Estos transistores, sin embargo, tienen efectos parásitos (como los que producen mayor consumo de energía del previsto, por el retraso en la señal saliente) que provocan la acumulación de potencia (calentamiento) en el entorno físico del terminal puerta. La mejor opción para evitar este efecto es aumentar en lo posible la velocidad máxima de los portadores de carga en el canal (velocidad de saturación, v_{sat}).

Con el propósito de obtener dicha mejora en la velocidad de saturación, en 1979, T. Mimura inició una investigación con el objetivo de obtener MOSFETs basados en GaAs con una mayor movilidad que la de los sus análogos para el Si. No obstante el hecho de que estos GaAs-MOSFET (y sus ventajas sobre los Si-MOSFETs) son hoy en día una realidad^[Xua08], a pesar de que la investigación de Mimura no lograra el objetivo inicialmente esperado. Sin embargo, dicha investigación sí desembocó en un resultado más relevante aún: desarrollar el principio de funcionamiento del transistor FET de heterounión (*Heterostructure Field Effect Transistor*, HFET) o transistor de alta movilidad de electrones (HEMT)^{*[Mim79]}. Los primeros HEMTs, basados en la heterounión AlGaAs/GaAs, no se fabricaron hasta 1980^[Mim80], gracias al crecimiento MBE, la única técnica, en aquellos momentos, capaz de ofrecer un grado de control suficiente como para fabricar materiales aptos para circuitos integrados

* Ambas denominaciones son equivalentes. En casos en que la capa barrera presenta un dopaje, también se denomina FET de dopaje modulado (*Modulation-doped FET*, MODFET).

amplificadores basados en este dispositivo. Este hecho, por otra parte, sirvió para establecer la epitaxia de haces moleculares como una técnica de crecimiento viable, a veces imprescindible, para la microelectrónica del HEMT. Este dispositivo demostró rápidamente su utilidad en sistemas de comunicaciones vía satélite mediante microondas, de tal modo que, hoy por hoy, se han convertido en el gran referente en aplicaciones en dicho rango espectral. Gracias a la posibilidad de diseñar el *bandgap* (modular los valores del mismo mediante combinaciones de composiciones y heterouniones) que ofrecen los semiconductores III-V, estos dispositivos HEMTs se han convertido en fundamentales para el desarrollo de sistemas de radiofrecuencias* (*Radio frequencies*, RF) y de infrarrojo, así como para circuitos integrados monolíticos de microondas (*Monolithic Microwave Integrated Circuits*, MMICs), fundamentales para sistemas de comunicación, sensores, y de ingeniería militar, que se usan en estos momentos^[Amb98,Fra12].

El canal de conducción de los HEMTs consiste en una lámina (*sheet*) bidimensional de electrones con alta movilidad, o gas bidimensional de electrones (*Two-Dimensional Electron Gas*, 2DEG) generada en, y por, la heterounión de dos materiales semiconductores con distinto valor de energía de banda prohibida, en general debido a que tienen una composición disimilar, y donde el material en el que se genera el canal no está dopado intencionadamente (aunque el otro material pueda estarlo). Dado que los electrones de conducción no ven disminuida su velocidad por la presencia de impurezas en la estructura cristalina del canal del transistor, se consiguen movilidades electrónicas mucho más altas (típicamente entre 1000 y 10000 cm²/Vs) que en otros FETs (se debe tener en cuenta que excepcionalmente, se consiguen hasta 150 cm²/Vs en MOSFETs)^[Per10]. De este modo, el aumento de la movilidad[†] μ es uno de los objetivos principales en la ingeniería de este tipo de transistores. No obstante, este parámetro varía con la densidad de portadores (*electron concentration*, n_e [cm⁻³]) que, para HEMTs, es una densidad superficial (n_s [cm⁻²]), ya que la corriente de portadores de carga ocurre, como se comentó anteriormente, confinada en un plano (en dos

* Las ondas de radio tienen frecuencia entre 3 kHz y 300 GHz, englobando tanto a microondas (entre 300 MHz y 300 GHz, reciben este nombre por ser las de menor longitud de onda dentro del rango de las RF) como a ondas milimétricas (cuya mínima longitud de onda es 1 mm).

† Los valores de movilidad presentados en esta tesis están determinados mediante efecto Hall y a temperatura ambiente.

dimensiones)^[Mim80]. En este sentido un parámetro característico importante del HEMT es la conductancia, σ [S·m] (o su valor inverso, la resistencia, ρ [Ω /m]), que tiene en cuenta los parámetros de movilidad electrónica y densidad electrónica del transistor, como se deduce de la ecuación 1.6, donde q [A·s] representa la carga del electrón, que es el origen de la corriente en los sistemas electrónicos.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = qn_e\mu \quad \text{Ec. 1.6}$$

Para propósitos de diseño, es común considerar uniforme el espesor de las capas de materiales depositados durante la fabricación del IC, de forma que se puede definir la resistencia por unidad de área cuadrada, o resistencia por cuadrado (*sheet resistance*, R_s [Ω/\square , o $\Omega/\text{sq.}$]), como la resistencia de una capa bidimensional. Teniendo en cuenta que en un volumen la resistencia es directamente proporcional a la resistividad ρ y a la longitud L , e inversamente proporcional a la sección A (producto de la anchura W , y el espesor t), la resistencia por cuadrado (resistencia de la superficie $W \cdot L$ de la capa, independiente del espesor, t) se puede calcular como indica la ecuación 1.7, en la que $n_e = \frac{n_s}{t}$. En un HEMT, ya que el canal (a lo largo del que se establece la corriente de portadores) es, como se ha comentado, bidimensional, n_e y n_s (densidad de portadores por cuadrado, *sheet density*) representan la misma magnitud bidimensional.

$$R_s = R \frac{W}{L} = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{qn_s\mu} \quad \text{Ec. 1.7}$$

En cualquier caso, los índices o parámetros de interés más importantes para estos dispositivos semiconductores son (i) la frecuencia de corte (*cutoff frequency*, f_T [Hz]); y (ii) la figura de mérito de Johnson (*Johnson's Figure of Merit*, $JFOM$ [V/s])^[Mar09].

La frecuencia de corte es el parámetro que mejor determina el estado del arte en los diferentes tipos de HEMTs e indica la señal electromagnética de mayor frecuencia con la que el HEMT puede trabajar, que es proporcional a la velocidad de saturación y decrece con la longitud del terminal de puerta (*gate length*, L_G), como indica la ecuación 1.8*.

$$f_T = \frac{v_{sat}}{2\pi L_G} \quad \text{Ec. 1.8}$$

* No debe confundirse esta frecuencia con la asociada al *bandgap* de los semiconductores que forman parte de la estructura del HEMT.

La *JFOM*, por otra parte, caracteriza el comportamiento del HEMT (da una idea de la densidad de potencia que el HEMT es capaz de manejar) a altas frecuencias. Se obtiene, como muestra la ecuación 1.9, a partir de la velocidad de saturación y el campo eléctrico correspondiente a la tensión de ruptura, el campo de ruptura (*breakdown field*, E_{BD} [V/m]).

$$JFOM = \frac{E_{BD} v_{sat}}{2\pi} \quad \text{Ec. 1.9}$$

El campo de ruptura del semiconductor en que se base el HEMT fabricado es un factor determinante acerca de la potencia que el dispositivo será capaz de manejar. Por otro lado, la obtención de HEMTs con mayores frecuencias de corte implica sacrificar potencia de trabajo. El valor de *JFOM* indica, de este modo, el rendimiento del dispositivo en cuanto a su comportamiento global, tanto en potencia como en frecuencia.

Hay que tener en cuenta que las magnitudes físicas de un HEMT (como las de cualquier otro dispositivo electrónico), y, por tanto, también f_T y *JFOM*, varían para valores extremos de temperatura^[Tak10]. Aquellos materiales con mayores conductividades térmicas y coeficientes de dilatación muestran mejores comportamientos. En este sentido, hasta unas temperaturas de en torno a 1000°C^[Mai12], debido a su estabilidad térmica y química los nitruros del grupo III constituyen las mejores soluciones para implementar los dispositivos HEMTs en condiciones extremas de trabajo (altas temperaturas, ambientes corrosivos, radiaciones variadas, etc. Otros semiconductores III-V habituales en HEMTs, como los arseniuros y los fosfuros, a pesar de su alta movilidad electrónica, no son capaces de trabajar de manera eficiente a altas densidades de potencias y a altas temperaturas.

Por otro lado, el dispositivo HEMT forma parte de un circuito o sistema electrónico que debe cumplir unas ciertas especificaciones en función de la aplicación a la que vaya destinado, tales como la potencia externa, la ganancia, la eficiencia en potencia o la densidad de potencia disipada. El hecho de que el circuito sea capaz de responder a especificaciones cada vez más exigentes (razón de la continua mejora en el mercado de las comunicaciones) se debe, hoy por hoy, más que al diseño del circuito, a la optimización de los dispositivos y materiales que lo constituyen.

1.2.2. Estructura de capas. Fundamento del 2DEG.

El HEMT consiste, fundamentalmente, en la heterounión de dos capas de semiconductores de diferente energía de banda prohibida, de modo que la heteroestructura queda constituida por (i) una capa en la parte inferior; y (ii) una epicapa superficial. Mientras que la primera se comporta como capa activa, ya que en su seno (y cerca de la intercara) se forma el canal de conducción (2DEG), la segunda evita la difusión de corriente hacia el terminal de puerta, recibiendo por tanto la denominación de “barrera”.

La formación del 2DEG se explica en el marco de la teoría de bandas (Figura 1.5). Al crecer epitaxialmente la capa barrera de un material sobre una capa activa de distinto valor de *bandgap*, se produce, en la heterounión, una discontinuidad entre los niveles energéticos de conducción (E_C) y valencia (E_V), de forma que los estados cuánticos de conducción cercanos a la heterounión quedan por debajo del nivel de Fermi (E_F); esto es, los electrones cerca de la superficie llenarán espontáneamente estos estados. En el caso que la capa barrera tenga algún tipo de dopaje, los portadores de carga aportados por las impurezas llenarán estos estados. No obstante, en materiales polares, y especialmente en nitruros semiconductores con estructura wurtzita, el principal aporte de electrones en el 2DEG proviene de las cargas de polarización (cuyo origen se explicó en apartados anteriores). En cualquier caso, los electrones acumulados cerca de la interfase llenan los niveles atrapados en un delgado pozo cuántico, de aspecto triangular en el diagrama de bandas de la heteroestructura, indicado como “2DEG” en la Figura 1.5. Ya que los estados confinados en este pozo cuántico pertenecen a la capa activa* y su posición es anexa a la discontinuidad en las bandas energéticas, el 2DEG se encuentra físicamente en dicha capa y en contacto con la heterounión.

En la Figura 1.6 se presenta el esquema de un HEMT genérico. Además de las capas que constituyen la heterounión, en el HEMT se pueden añadir otras capas, que tienen como propósito mejorar las características físicas del HEMT (espaciadores, capas de pasivación, etc.), o servir de comunicación entre el HEMT y el resto del circuito (contactos metálicos), otras, como se ha explicado, pueden ofrecer un soporte físico para el crecimiento de los materiales del dispositivo

* Comúnmente denominada “capa activa”, por alojar al canal.

(substrato del HEMT). El diseño (espesores, composición, uso o no de ciertas capas, etc.) de estas multicapas es determinante respecto a las propiedades y funcionalidad del dispositivo.

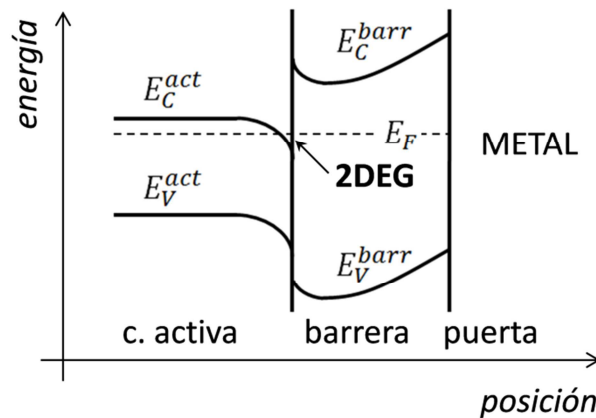


Figura 1.5. Diagrama de bandas de la heterounión en un HEMT de III-N.

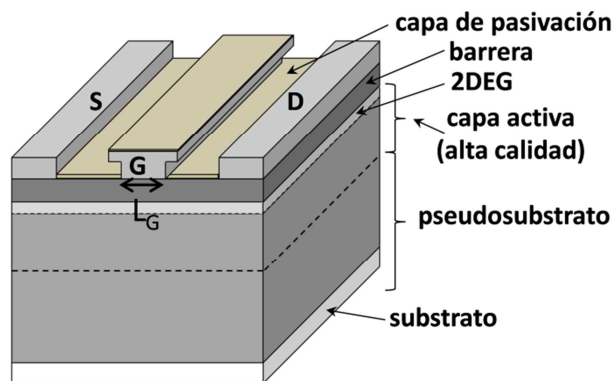


Figura 1.6. Esquema de un HEMT.

La capa activa contiene el 2DEG, por lo que la composición y calidad de esta capa (ver Tabla 1.1 en el siguiente apartado) tiene una influencia capital en el comportamiento eléctrico del transistor, hasta el punto de determinar el tipo de HEMT y sus prestaciones. Esta capa se suele depositar sobre una oblea comercial constituida por el substrato del HEMT sobre el que se ha crecido una capa amortiguadora (*buffer*), de composición distinta o similar a la capa activa, recibiendo el conjunto la denominación de pseudosubstrato o plantilla cuya misión es suavizar la diferencia de parámetro reticular entre el substrato y otras capas epitaxiales dispuestas encima de éste. El pseudosubstrato suele estar crecido mediante técnicas de bajo coste, ya que, para el HEMT, la calidad cristalina es un factor extremadamente importante en el entorno del canal y la capa barrera,

pero no tanto en la estructura inferior (donde se suele tener más en cuenta que la densidad de dislocaciones y otros defectos no sea excesiva). De todos modos, como se explicará en capítulos subsiguientes, el sustrato elegido (dado la falta de grandes volúmenes cristalinos de semiconductores III-N) tiene también un efecto sobre la calidad y el coste económico del dispositivo.

La capa barrera ha de tener un espesor lo suficientemente grande como para que por su influencia se genere el 2DEG en la capa activa^[Mim02] y se obtengan unos valores determinados de n_s ^[Hsu01] y de la intensidad I_{DS} en la región de saturación* (Figura 1.4)^[Med08]. No obstante, conviene que esta capa sea lo más delgada posible, ya que el aumento del espesor produce efectos indeseados, como la subida del valor de la capacitancia parásita de la barrera, o cambio de signo de la tensión V_{Th} ^[Hig04], etc., además, de la generación de defectos estructurales debido a la relajación de las tensiones de la estructura cristalina de la capa al superar el CLT, lo que perjudica gravemente la funcionalidad del HEMT. Por otra parte, la modificación de la composición de esta capa (por tanto, de su *bandgap*) puede suponer grandes ventajas, como el incremento de n_s , la reducción de la filtración de corriente de portadores (*leakage*) entre dicha capa y la capa sustrato^[Yu99], o la capacidad de fabricar LM-HEMTs (HEMTs en los que la epicapa barrera es LM a la capa activa) de manera más fácil.

Otras capas anexas a la heteroestructura y de gran relevancia en el comportamiento electrónico y mecánico (estructural) del HEMT son:

- Contactos metálicos. Estos contactos pueden ser (i) óhmicos, de modo que afectan, sobre todo, al comportamiento a frecuencia cero, siendo deseable que su resistencia eléctrica sea lo menor posible; o (ii) de barrera-Schottky, cuyo comportamiento rectificador[†] afecta al funcionamiento en frecuencias del HEMT.
- Capa de pasivación. Esta estructura, comúnmente una capa gruesa de Si_xN_y , es necesaria para reducir efectos de retardo en los terminales de puerta y drenador^[Med06]. Sin embargo, introduce efectos capacitivos parásitos, lo que se traduce en una disminución de la frecuencia de corte. Algunas

* La disminución de I_{DS} en la región de saturación para valores cada vez más negativos de V_{GS} , en un HEMT, se explica por la pérdida de carga del 2DEG hacia el terminal de puerta (*2DEG depletion*).

† Traduce señal en AC a DC, de forma similar a los diodos Schottky.

alternativas consisten en usar capas más finas de otros materiales, como Al_2O_3 [Chu09].

- Otras estructuras para la mejora funcional y estructural del HEMT, como capas de nucleación, capas con dopaje tipo δ , capas tope (*cap*), espaciadores, o estructuras para atenuar la propagación de TDs y otros defectos (superredes, *buffer*, etc.) son opciones de diseño y fabricación, por lo que no son comunes a todos los dispositivos HEMT.

Cabe destacar el impacto que tiene el terminal de puerta en el comportamiento en frecuencia de los HEMTs. La reducción de los efectos de canal corto (*short-channel*) * [End03], de los efectos capacitivos [Brü12], o de la longitud de puerta (L_G , definida gráficamente en la Figura 1.6) conlleva una subida del valor de f_T . De hecho, es precisamente éste último concepto (la reducción de L_G , pero manteniendo la razón L_G respecto a la distancia puerta-canal) una de las estrategias más comúnmente elegidas para desarrollar HEMTs para sistemas que trabajen a mayores frecuencias en el infrarrojo [Kim10,Rad12]. Sin embargo, una L_G por debajo de 250 o 300 nm no es deseable, por ser muy susceptibles de sufrir efectos de *short-channel* [Awa89,Pal06].

Por último, cabe indicar que existen diferentes tipos de HEMTs según la forma en que se reduzcan las tensiones mecánicas en la heteroestructura. Así, los HEMTs suelen denotarse con unas iniciales junto al acrónimo “HEMT”, que indican el subtipo. Por ejemplo, los HEMTs metamórficos (*metamorphic HEMT*, mHEMT) reducen la tensión, debida al uso de sustratos de distinto parámetro reticular que el semiconductor que forma la capa activa (de ahí el término “metamórfico”), mediante el crecimiento, primero, de capas amortiguadoras sobre el sustrato [Che96]. Los HEMTs pseudomórficos (*pseudomorphic HEMT*, pHEMT) hacen referencia a que la capa barrera se ha crecido de forma pseudomórfica sobre la capa activa [Ngu92]. Si además, este crecimiento pseudomórfico no conlleva una deformación de la capa barrera, como se ha comentado previamente, se habla de HEMTs ajustados a la red (*lattice-matched HEMT*, LM-HEMT).

* Pérdida parcial de corriente del 2DEG al terminal puerta. Suponen la principal limitación a la f_T , dado el reducido espesor de la capa barrera.

1.2.3. HEMTs basados en GaN. Ingeniería y estado del arte.

En la Tabla 1.1 se recogen, para varios semiconductores usados como capa activa en la fabricación de HEMTs, sus valores recopilados recientemente de movilidad, velocidad de saturación, campo eléctrico de ruptura y de la figura de mérito $JFOM$ (normalizada a la correspondiente al Si).

Entre otros avances en el diseño, la reducción de la longitud de puerta en HEMTs metamórficos basados en InP y GaAs ha permitido alcanzar altas movilidades electrónicas y frecuencias de corte desde las centenas de GHz hasta cerca del THz^[Kim10,,Yan11], con lo que este tipo de HEMTs son los más comunes, por sus buenos resultados, para el diseño de sistemas para aplicaciones en el infrarrojo, como por ejemplo los amplificadores de ruido bajo (*Low-Noise Amplifier*, LNA)^[Mis07,Tak12ii].

Tabla 1.1. Parámetros de interés en HEMTs para diversos semiconductores, a 300K^[Mis07,Koi12,Sch12].

Parámetros	Si	GaAs	InP	4H-SiC	Diamante*	GaN
μ (cm ² /Vs)	1300	5000	11000	260	1900	1500
v_{sat} (10 ⁷ cm/s)	1,0	2,0	2,4	2,0	2,7	2,5
E_{BD} (MV/cm)	0,3	0,4	0,2	3,0	5,6	3,3
$JFOM_{Si}$	1	2,7	1,6	20,0	50,4	27,5

Sin embargo, la gran ventaja de los HEMTs basados en GaN (GaN-HEMTs), como indican los valores de $JFOM$ en la Tabla 1.1, es su excelente comportamiento en potencia (gracias, sobre todo, a su alto campo de ruptura). Mientras que los sistemas basados en semiconductores de *bandgap* estrecho, como InP y GaAs, difícilmente pueden trabajar con densidades de potencias de orden mayor que 1 W/mm^[Kal11], los HEMTs de GaN (semiconductor WBG), en el rango de las RF, pueden alcanzar más de 30 W/mm (hasta 10 W por transistor)^[Lee11,Fra12], lo que permite construir MMICs, con módulos como amplificadores de potencia de estado sólido (*Solid State Power Amplifier*, SSPA), que pueden trabajar con potencias del orden de varios centenares de vatios^[Bro11,Wu11]. Incluso, están mostrando buenos resultados en la implementación de sistemas de longitudes de

* A pesar de sus excelentes propiedades, la tecnología basada en el diamante está aún en fases muy tempranas, debido, entre otros hechos, a la alta dureza del material, y a que no se dominan sus condiciones de fabricación en forma de capas monocristalinas ni de su dopaje.

onda sub-milimétrica^[Mey11], consiguiéndose por ahora módulos LNA de calidad, si no tan alta como en el caso de módulos que hacen uso de mHEMTs basados en GaAs, similar a la de aquéllos con pHEMTs basados en GaAs.

Caben destacar las ventajas que suponen los GaN-HEMTs para el diseño de circuitos de potencia^[Mis07]: (i) al tener un alto campo de ruptura (lo que permite trabajar con mayores voltajes) se elimina en parte la necesidad de transformadores de potencia, y aumenta la eficiencia del circuito; (ii) la mayor miniaturización respecto a otros HEMTs permite obtener circuitos de menor impedancia, por lo que la conexión entre distintos circuitos es mucho más fácil y eficiente, además del ahorro de peso y de material “de refrigeración” (para disipación del calor en su volumen)^[Fra10]. Así, los HEMTs basados en este compuesto tienen presencia en sistemas de comunicaciones por satélite e Internet, emisión televisiva, defensa aérea, telefonía móvil, o radares^[Mis02, Qua08].

Desde la introducción de los primeros HEMTs, y, en particular, de aquellos basados en el GaN (a principios de la última década del s.XX^[Kha93]), la funcionalidad de estos dispositivos ha experimentado una constante mejora, gracias al desarrollo de procesos más optimizados para las distintas técnicas de crecimiento, a la elección de materiales que acompañan al GaN, y de espesores más adecuados para las distintas capas, y a nuevos conceptos e ideas acerca de la introducción de nuevas capas en el transistor.

Algunas de las más significativas mejoras en el HEMT basado en canal de GaN tienen que ver con la elección de la composición de la capa barrera y del sustrato del dispositivo, y con la introducción de capas tope (*caps*) a la parte superior de la barrera, de capas espaciadoras nanométricas entre barrera y canal (*spacers*), capas barrera suplementarias (*back-barrier*), además de otras estructuras novedosas y amortiguadoras de TDs.

En HEMTs de GaN, la heteroestructura $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{GaN}$ es la más extendida para aplicaciones comerciales^[Mis98, Pen12], dados el alto campo de ruptura, las movilidades electrónicas ($\mu = 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) y las bajas resistencias por cuadrado ($335 \text{ } \Omega/\text{sq.}$)^[Pen12] que pueden conseguir. En concreto, se suele hacer uso de composiciones del Al entre un 20 y un 25 % para la fabricación de capas barrera en estas heteroestructuras, ya que las movilidades más altas para el 2DEG se

obtienen en ese rango de composición^[Köh09]. Aunque de todas las posibles aleaciones III-N las de AlGa_N son las que mejor se llegan a crecer, sin embargo, la heteroestructura Al_yGa_{1-y}N/GaN, aunque puede ser pseudomórfica, cuenta con el límite asociado inherente a su naturaleza de que no se puede crecer libre de tensiones, independientemente del valor de y/z . Para superar esta limitación intrínseca, en el año 2001 se propuso el uso de la heteroestructura In_xAl_{1-x}N/GaN^[Kuz01], que se fabricó por primera vez cinco años más tarde^[Gon06]. A pesar de que es posible obtener movilidades electrónicas casi tan altas como en el caso del AlGa_N como barrera (p.e., $\mu = 1960 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[Hir06]), esto se logra a costa de que disminuya mucho el valor de la densidades de carga. De hecho, las mejores movilidades logradas hoy en día usando barrera de InAlN ($\mu = 1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $n_s = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ^[Won12]) no son aún tan altas como en GaN-HEMTs con barreras de AlGa_N. Por otro lado, para las composiciones de barrera usualmente utilizadas, las heteroestructuras pseudomórficas InAlN/GaN presentan un mayor desajuste en el *bandgap* que aquellas tipo AlGa_N/GaN, por lo que se obtienen mayores cargas de polarización, y, por tanto, mayores f_T . Así, muy recientemente y en poco más de un año, se ha conseguido fabricar HEMTs de InAlN/GaN con frecuencias de corte, desde 200 a 300 GHz^[Wan11ii, Lee11iii] cada vez más altas, hasta que en 2012 se han obtenido heteroestructuras de este tipo con una $f_T = 370 \text{ GHz}$ ^[Yue12], mayor que en el caso de los HEMTs basados en AlGa_N/GaN, en los que la máxima f_T obtenida, a nuestro entender, es de 275 GHz^[Nid12]. A pesar de esto, todavía queda mucho margen de mejora, ya que el límite teórico de la f_T de los GaN-HEMTs de InAlN/GaN es cercana a 1 THz^[Pal10].

La fabricación de capas barrera de ternarios como el InAlN, debido a que la energía del enlace In-N es mucho menor que la del Al-N (lo que tiende a estropear la estequiometría del cristal durante su síntesis), representa un gran reto. Las mejores movilidades y densidades de carga obtenidas para este tipo de HEMTs de InAlN/GaN están entre 1500 y 1800 cm^2/Vs , y 1 y $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente^[Lim10, Wan11iii, Reu12]. La introducción de cierto porcentaje de Ga en el InAlN, además de introducir un grado de libertad adicional en el diseño de la heteroestructura, mejora la miscibilidad teórica de la capa barrera, haciendo a esta aleación cuaternaria (InAlGa_N)

muy atractiva como barrera para la fabricación de HEMTs de GaN^[Wan13ii].

Respecto al sustrato del dispositivo, como se comentó en el apartado I.1.3, la falta de sustratos nativos de gran tamaño obliga a elegir entre cristales con un cierto desajuste reticular y térmico con respecto al GaN a la hora de fabricar ICs de estos dispositivos (GaN-HEMTs). Las elecciones más comunes son silicio, zafiro y carburo de silicio (en los capítulos 5 y 7 se estudia en más profundidad la repercusión estructural y electrónica del uso de estos sustratos). Sobre la superficie de uno de estos sustratos no nativos se depositan capas de nitruros mediante MOCVD-MOVPE, dando lugar a “plantillas” (*templates* o pseudosustratos). La potencia generada por el circuito electrónico se disipa en forma de calor por este sustrato*, de modo que un material como el SiC (de conductividad térmica mayor de 380 W/mK) permitirá obtener la mejor funcionalidad de los HEMTs en este sentido aunque el precio será el más alto, dado que es un sustrato muy caro. Por otro lado, el Si (de conductividad térmica de 156 W/mK) es la solución de menor coste económico (y, por tanto, la que se trata de emplear para aplicaciones comerciales). Además, hasta el momento la epitaxia sobre SiC también da lugar a estructuras cristalinas de mayor calidad que las realizadas sobre Si, debido al menor desajuste reticular del SiC con el GaN, y a su mayor estabilidad química respecto al Si. El zafiro, por otra parte, representa el término medio en cuanto a calidad del GaN crecido y precio del sustrato.

En la Figura 1.7 se presenta una oblea con ICs de potencia (AlGaN/GaN-HEMTs) fabricados sobre un sustrato de 3” de SiC. Estos dispositivos se desarrollan en la cadena de producción comercial del Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada, en Friburgo (*Fraunhofer-IAF, Freiburg*), Alemania. El coste estimado para la fabricación completa (desde el diseño hasta la obtención y testeo) de una oblea tal como la presentada en la figura, para circuitería de potencia basada en HEMTs de GaN, se estima que está entre los 200.000 y 300.000 €.

Para amortiguar el impacto estructural y térmico, debido a la fabricación sobre un sustrato no nativo, debajo de la capa activa de GaN y entre el GaN y el sustrato, a veces se suele disponer una capa

* Un IC de HEMTs de GaN con una potencia de 10W por HEMT puede alcanzar, durante su operación, de media, los 300°C de temperatura.

de nucleación no cristalina de un material de parámetro reticular y estabilidad química más cercanos al GaN (como AlN). Ésta puede formar parte del pseudosubstrato, que es el nombre que recibe comúnmente el sustrato del IC más un cierto espesor de GaN crecido por alguna técnica epitaxial de menor coste que aquella que se usará para el crecimiento de la heteroestructura barrera/substrato, que debe ser de la mejor calidad cristalina. De hecho, las técnicas elegidas para el crecimiento epitaxial de las distintas capas del HEMT es también un factor decisivo en cuanto a la funcionalidad y coste del dispositivo. A pesar de que la técnica MBE permite la fabricación con un mayor grado de control sobre la deposición de capas de nitruros, el objetivo último de hacer lo más económicamente viable posible la producción de sistemas basados en estos dispositivos requiere optimizar procesos de crecimiento también para técnicas que impliquen un menor coste, como la epitaxia en fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy*, LPE), o las técnicas asociadas a la CVD-MOVPE.

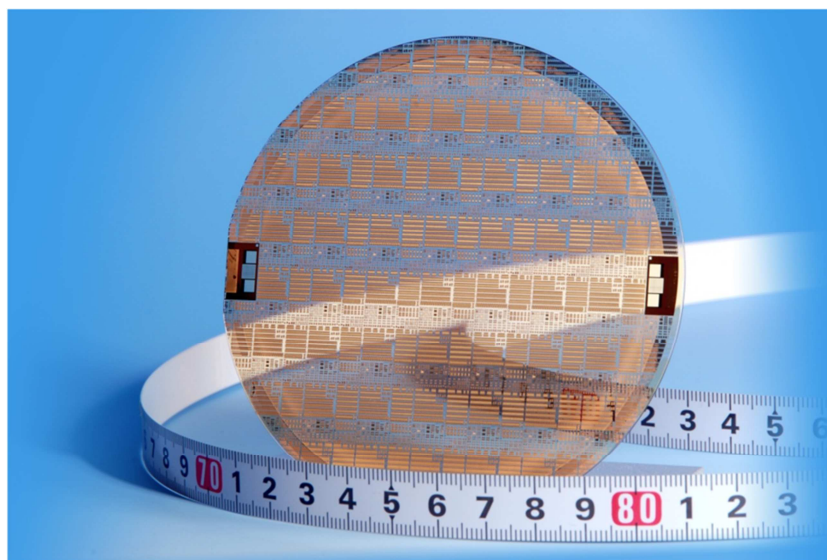


Figura 1.7. ICs de potencia basados en GaN-HEMTs con barrera de AlGaIn crecidos en una oblea de 3" de SiC.

Por último, se ha de mencionar algo más sobre otras capas y estructuras epitaxiales distintas a las de barrera y canal, que se pueden usar para buscar la mejora de los dispositivos GaN-HEMT, algunas de las cuales se estudiarán en capítulos subsiguientes.

- Capas tope (*caps*). Es una lámina delgada de espesor nanométrico que se crece sobre la barrera antes de aplicarle los contactos metálicos. Se añade para reducir efectos parásitos, como resistencias no esperadas o filtración de corriente (*leakage*) hacia el terminal puerta^[Zha06], o para alterar la n_s del 2DEG. Normalmente se suele emplear GaN para fabricar esta capa, aunque también se han utilizado a tal fin otros materiales, como AlN, AlGaIn, o InGaIn^[Miz07,Mey11,Far11]. En el capítulo 5 se estudian heteroestructuras HEMT que presentan estas capas tope de GaN.
- Capas espaciadoras (*spacers*). Consisten en una o más capas ultrafinas (de espesor de unas pocas ML) de algún compuesto o aleación III-N^[Lim10ii] crecidas entre las capas barrera y activa. Su espesor es suficientemente pequeño como para que no se produzca ningún 2DEG secundario, pero permite reducir la dispersión de electrones que se puede producir por el choque de éstas con iones al aumentar la distancia entre la capa barrera y el 2DEG, lo que, además, contribuye indirectamente a la reducción del efecto de *leakage* o fuga de corriente. En los capítulos 4, 5 y 6 se presentan de forma amplia estudios de este tipo de capas.
- Capas de barrera posterior (*back-barrier*). Mediante su uso, se reducen los efectos de *short-channel*, al aumentar el confinamiento de los electrones en el 2DEG^[Liu06]. Estas capas de uso reciente se han fabricado hasta ahora con aleaciones ternarias como AlGaIn o InGaIn^[Awa89,Lee11,Ren12].
- Capas bloqueadoras de TDs. Son capas que ayudan a reducir la densidad de estos defectos estructurales que lleguen a la zona activa que contiene el canal*, al favorecer la recombinación de dislocaciones (producidas debido al desajuste reticular entre el sustrato y el GaN) por lo que se crecen lo más cerca posible al sustrato del HEMT. En el capítulo 7 se estudian algunos tipos de estructuras bloqueadoras usadas en HEMTs de GaN.

* Dada la alta densidad con que se dan las TDs en nitruros, esto constituye una estrategia fundamental para la ingeniería de capas en dispositivos optoelectrónicos III-N. También supone una gran mejora en la estructura de otros dispositivos, como es el caso del GaN-HEMT.

I.3. Objetivos de la investigación e hipótesis planteadas.

El objetivo principal de la presente tesis doctoral ha sido el de realizar la ingeniería de materiales nitruros novedosos, aleados y monofásicos mediante la aplicación de técnicas analíticas, sobre todo aquellas basadas en haces de electrones (de imagen y de espectroscopía) y en rayos X, para conseguir una mejora de las propiedades electrónicas de dispositivos HEMT novedosos. Con tal fin, se aplican distintas metodologías para el estudio de las capas delgadas, de las capas amortiguadoras, activas y barreras, y de las intercaras implicadas en las nuevas heteroestructuras HEMTs desarrolladas. Dichas metodologías incluyen técnicas de microscopía electrónica de transmisión avanzada, como la holografía electrónica en eje, o la espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia. Además, para garantizar una buena retroalimentación entre fabricantes de materiales y de dispositivos, y los investigadores encargados de estudiar estructura y composición, los sistemas son también testados en sus propiedades electrónicas.

En paralelo al objetivo principal, otro objetivo de la tesis ha sido el desarrollo y puesta a punto de metodologías adecuadas a estos estudios basadas en: (i) la preparación de muestras complejas de multicapas de estos materiales hasta que sean electrón-transparentes; y (ii) el análisis y el tratamiento de los resultados provenientes de técnicas experimentales de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los heterosistemas estudiados en el contexto de la presente tesis son, en algunos casos, uniones simples, y en otros casos, estructuras de multicapas más complejas integradas en dispositivos HEMT parcial o totalmente ensamblados (pseudosubstrato, barrera, espaciador, capa tope). En todo caso, los análisis se han enfocado hacia heteroestructuras que contienen:

- Barreras de aleaciones InAlN, AlGa_N, InGa_N e InAlGa_N (crecidas siempre en la dirección polar del nitruro) sobre Ga_N (0001), para la optimización de los procesos de crecimientos epitaxiales de Ga_N-HEMTs de alto rendimiento electrónico en substratos de zafiro o carburo de silicio.

- Capas amortiguadoras y activas de GaN polar crecidas sobre sustratos de Si (111), y con estados de deformación diseñados *a priori*, con la intención de conseguir GaN-HEMTs viables comercialmente que puedan competir con los que actualmente usan SiC como sustrato.

A los objetivos se les dan respuesta mediante estudios a varias escalas (incluso a nivel de sub-angstrom y sub-electón-voltio) del efecto, en estructura-propiedades-composición, de:

- El cambio de la proporción y naturaleza de los átomos constituyentes de las barreras, sus espesores, planaridades y perfección de sus heteroepitaxias abruptas.
- Fenómenos de mezcla por interdifusión atómica entre componentes, del estado de relajación (distribución de tensiones y campos de deformación).
- Valores de *bandgap*.
- La repercusión que tiene en el pseudosustrato el cambio de la base (sustrato) sobre el que se deposita la capa amortiguadora de GaN para formar la plantilla o pseudosustrato, en concreto, el uso de materiales como el Al_2O_3 (0001), SiC (0001) y Si (111).

En este contexto, y para obtener resultados exitosos, se plantearon las siguientes hipótesis:

- Es posible crecer heteroestructuras, de alta calidad cristalina, de capas (monofásicas y de composición uniforme) de aleaciones ternarias y cuaternarias de nitruros del grupo III, ajustadas a la red del GaN mediante MBE. Los procesos optimizados de crecimiento de estos materiales se basan en la elección de unos parámetros de crecimiento determinados (temperatura, velocidad...), el uso, en ocasiones, de capas espaciadoras y de nucleación, y de distintos sustratos. La técnica MBE (en su modalidad asistida por plasma generado por radiofrecuencias) se estima que es la más adecuada para la fabricación de estas epicapas, dado el control que permite sobre las condiciones de crecimiento en deposiciones por capa atómica.
- La naturaleza del sustrato y el uso o no de capas espaciadoras tiene una influencia significativa en las propiedades estructurales y electrónicas de la heteroestructura.

- La proporción de elementos usada, así como las condiciones de crecimiento afectan de forma notable a la calidad cristalina, homogeneidad química y estado de tensión de las capas. El uso de capas barrera optimizadas de InAlN o InAlGaN respecto al ya establecido AlGaN llevará a la mejora de parámetros como la resistencia, la movilidad, etc., dado que es posible crecerlos sobre GaN ajustadas a red y sin deformaciones para composiciones concretas determinadas $\text{In}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}$, o $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ con $y/x = 4,5076$.

- El comportamiento mecánico de las capas de aleaciones ternarias y cuaternarias de nitruros crecidas por MBE se ajusta al previsto por la teoría elástica, asumiendo que las constantes reticulares y elásticas de ternarios y cuaternarios se ajustan a la ley de Vegard aplicada entre binarios, sin el uso de parámetros de desviación (*bowing*). Los valores correctos de las constantes elásticas de estos nuevos materiales se pueden derivar de las constantes elásticas de los binarios, obtenidas por métodos estadísticos aplicados a datos bibliográficos.

- El control de la deformación en las capas amortiguadoras de GaN permite alcanzar una densidad de dislocaciones de propagación suficientemente baja, como para obtener comportamientos electrónicos de heteroestructuras HEMT sobre un sustrato comercialmente viable (como es el silicio) comparables a aquéllos propios de dispositivos iguales, pero sobre sustratos de alto rendimiento (SiC).

- Las técnicas basadas en uso de haces de electrones acelerados, de rayos X y de iones son idóneas para la caracterización de compuestos y aleaciones de nitruros del grupo III, permitiendo, a partir de los resultados obtenidos, optimizar el proceso de crecimiento, y, por ende, su mejora a nivel tecnológico. Se prevé obtener la siguiente información mediante el uso de técnicas de microscopía electrónica de transmisión y transmisión-barrido indicadas:

- CTEM: Visión general de estructura de capas y espesores de las mismas, así como información cualitativa y cuantitativa de defectos nano- y micrométricos.
- SAED: Grado de cristalinidad de las capas semiconductoras, así como relaciones entre las redes cristalinas de cada heteroestructura (carácter pseudomórfico, *lattice-matched*,

de las epicapas) y parámetros y constantes reticulares de las distintas capas, con los que poder estudiar el estado de deformación de las mismas.

- HRTEM: Grado de cristalinidad y calidad de estructuras cristalinas de los semiconductores, carácter pseudomórfico de las epicapas, existencia o no de defectos locales a nivel atómico (dislocaciones de desajuste), y estudio, a nivel atómico, de la calidad de las intercaras, e, incluso, defectos tales como dislocaciones de desajuste.
- HAADF: Grado de homogeneidad química de las distintas capas que componen cada heteroestructura, existencia de defectos químicos y calidad de intercaras (mediante el estudio de la naturaleza, abrupta o no, del cambio de composición en la intercara).
- EDX: Valores medios de composición y grado de homogeneidad químicas para cada capa estudiada.
- EELS: Distribución y perfiles composicionales de elementos ligeros en las distintas capas.
- Holografía de electrones en eje: Cuantificación de la deformación de las distintas capas en heteroestructuras semiconductoras, con los que obtener información composicional indirecta.
- VEELS: Valores de *bandgap* correspondientes a epicapas barrera de aleaciones ternarias y cuaternarias (In,Al,Ga)N bajo estudio.

I.4. Bibliografía.

- [Ada10] M. Adachi, Y. Yoshizumi, Y. Enya, T. Kyono, T. Sumitomo, S. Tokuyama, S. Takagi, K. Sumiyoshi, N. Saga, T. Ikegami, M. Ueno, K. Katayama, T. Nakamura, Appl. Phys. Expr., 3, 121001 (2010).
- [Amb98] O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 2653 (1998).
- [Asb97] P. M. Asbeck, E. T. Yu, S. S. Lau, G. J. Sullivan, J. Van Hove, J. M. Redwing, Electron. Lett. 33, 1230 (1997).
- [Ave99] R. Averbeck, H. Riechert, Phys. Stat. Sol. A, 176, 301 (1999).
- [Awa89] Y. Awano, M. Kosugi, K. Kosemura, T. Mimura, M. Abe, IEEE Trans. Electr. Dev., 36, 2260 (1989).

- [Ban93] U. Bangert, A. J. Harvey, V. A. Wilkinson, C. Dieker, J. M. Jowett, A. D. Smith, S. D. Perrin, C. J. Gibbins, J. Cryst. Growth, 132, 231 (1993).
- [Bea96] R. Beanland, D. J. Dunstan, P. J. Goodhew, Adv. Phys. 45, 87 (1996).
- [Beh99] M. K. Behbehani, E. L. Piner, S. X. Liu, N. A. El-Masry, S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., 75, 2202 (1999).
- [Bej08] K. Bejtka, P.R. Edwards, R.W. Martin, S. Fernández-Garrido y E. Calleja, J. Appl. Phys., 104, 073537 (2008).
- [Bel13] K. G. Belyaev, M. V. Rakhlin, V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, Ya. V. Kuznetsova, M. V. Zamoryanskaya, S. V. Ivanov, A. A. Toropov, Phys. Stat. Sol. C, 10, 527 (2013).
- [Ber97] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, 56, R10024 (1997).
- [Ber97] F. Bernardini, V. Fiorentini, Phys. Rev. B, 56, R10024 (1997).
- [Bro11] W. Bronner, P. Waltereit, S. Müller, M. Dammann, R. Kiefer, P. Dennler, F. van Raay, M. Musser, R. Quay, M. Mikulla, O. Ambacher, 2011 Conferencia Int. sobre Comp. Semicond. (CS MANTECH), Ref. charla invitada 4.3, (2011).
- [Brü12] Peter Brückner, R. Kiefer, C. Haupt, A. Leuther, S. Müller, R. Quay, D. Schwantuschke, M. Mikulla, O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. C, 9, 903 (2012).
- [Cas10] A. Castiglia, J.-F. Carlin, E. Feltin, G. Cosendey, J. Dorsaz, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett. 97, 111104 (2010).
- [Che04] P. P. Chen, H. Makino, T. Yao, Phys. E, 21, 983 (2004).
- [Che96] M. Chertouk, H. Heiss, D. Xu, S. Kraus, W. Klein, G. Bohm, G. Trankle, G. Weimann, IEEE Electr. Dev. Lett., 17, 273 (1996).
- [Chi05] S. F. Chichibu, A. Uedono, T. Onuma, T. Sota, B. A. Haskell, S. P. DenBaars, J. S. Speck, S. Nakamura, Appl. Phys. Lett., 86, 021914 (2005).
- [Chu09] J. W. Chung, O. I. Saadat, J. M. Tirado, X. Gao, S. Guo, T. Palacios, IEEE Electr. Dev. Lett., 30, 904 (2009).
- [Cim06] V. Cimalla, V. Lebedev, F. Morales, R. Goldhahn, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett. 89, 172109 (2006).
- [Dei05] V. G. Deîbuk, A. V. Voznyi, Semicond., 39, 623 (2005).
- [Den13] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C. C. Pan, C. C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, Acta Mater., 61, 945 (2013).

- [Dor05] J. Dorsaz, J.-F. Carlin, S. Gradecak, M. Ilegems, J. Appl. Phys. 97, 084505 (2005).
- [Dwi12] Dwiliński, R. Doradziński, R. Kucharski, M. Zajac. AMMONO S.A., *Growth of bulk GaN by ammonothermal technique*. 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Mo-Si., Julio 2012.
- [Elm03] O. Elmazria, V. Mortet, M. El Hakiki, M. Nesladek, P. Alnot, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 6, 710 (2003).
- [End03] A. Endoh, Y. Yamashita, K. Shinohara, K. Hikosaka, T. Matsui, S. Hiyamizy, T. Mimura, Jpn. J. Appl. Phys. 42 2214 (2003).
- [Far11] Q. Fareed, A. Tarakji, J. Dion, M. Islam, V. Adivarahan, A. Khan, Phys. Stat. Sol. C, 8, 2454 (2011).
- [Fel11] V. Felmetger, P. Laptev, R. Graham, J. Vac. Sci. Technol. A, 29, 21014 (2011).
- [Fer02] M. Ferhat y F. Bechstedt, Phys.Rev.B, 65, 075213 (2002).
- [Fis94] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, Phys. Rev. Lett. 73, 2712 (1994).
- [Fra10] Informe anual 2010 del Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada (IAF-Fraunhofer), Friburgo, Alemania, (2010).
- [Fra12] Informe anual 2011-12 del Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada (IAF-Fraunhofer), Friburgo, Alemania, (2012).
- [Fra49] F. C. Frank, J. H. V. D. Merwe, Proc. R. Soc. London Ser. A, 198, 205 (1949).
- [Fu11] Y.-K. Fu, Y.-H. Lu, R.-H. Jiang, B.-C. Chen, Y.-H. Fang, R. Xuan, Y.-K. Su, C.-F. Lin, J.-F. Chen, Sol.-State Electron., 62, 142 (2011).
- [Gac10] Z. Gacević, S. Fernández-Garrido, D. Hosseini, S. Estradé, F. Peiró, E. Calleja, J. Appl. Phys., 108, 113117 (2010).
- [Gha12] A. J. Ghazai, S. M. Thahab, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Optik, 123, 856 (2012).
- [Gha12ii] A. J. Ghazai, W. J. Aziz, H. Abu Hassan, Z. Hassan, Superlat. & Microstruct., 51, 480 (2012).
- [Gol07] R. Goldhahn, C. Buchheim, P. Schley, A. T. Winzer, H. Wenzel, Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, (2007).
- [Gon06] M. Gonschorek, J.-F. Carlin, E. Feltin, M. A. Py, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett. 89, 062106 (2006).

- [Gra12] N. Grandjean, *Review on growth, properties, and applications of AlInN*, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Plenary talk, Julio 2012.
- [Hell98] E.S. Hellman y D. N. E. Buchanan, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 3, 11 (1998).
- [Her13] P. Herfurth, D. Maier, L. Lugani, J. F. Carlin, R. Rösch, Y. Men, N. Grandjean, E. Kohn, IEEE Electron Dev. Lett., 34, 496 (2013).
- [Hig04] M. Higashiwaki, T. Matsui, Jap. J. Appl. Phys., 43, L1147 (2004).
- [Him13] M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller, J. Appl. Phys., 113, 033501 (2013).
- [Hir02] H. Hirayama, A. Kinoshita, T. Yamabi, Y. Enomoto, A. Hirata, T. Araki, Y. Nanishi, Y. Aoyagi, Appl. Phys. Lett., 80, 207 (2002).
- [Hir04] H. Hirayama, K. Akita, T. Kyono, T. Nakamura, K. Ishibashi, Jap. J. Appl. Phys., 43, L1241 (2004).
- [Hir06] M. Hiroki, N. Maeda, T. Kobayashi, Phys. Stat. Sol. C, 6, S1056 (2009).
- [Hol07] D. Holec, P. M. F. J. Costa, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, J. Cryst. Growth, 303, 314 (2007).
- [Hol08] D. Holec, Y. Zhang, D. V. Sridhara-Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, C. J. Humphreys, J. Appl. Phys., 104, 123514 (2008).
- [Hor09] M. Horie, K. Sugita, A. Hashimoto, A. Yamamoto, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 1013 (2009).
- [Hsu01] L. Hsu, W. Walukiewicz, J. Appl. Phys., 89, 1783 (2001).
- [Hu11] S.-Y. Hu, Y.-C. Lee, Z.-C. Feng, S.-H. Yang, J. All. Comp., 509, 2300 (2011).
- [Jam12] B. R. Jampama, C. R. Weiland, R. L. Opila, I. T. Ferguson, C. B. Honsberg, Thin Sol. Films, 520, 6807 (2012).
- [Jia96] H.X. Jiang, G. Brown, y J.Y. Lin, J.Appl.Phys.Lett., 69,6701 (1996).
- [Kal11] I. Kallfass, J. Antes, T. Schneider, F. Kurz, D. López-Díaz, S. Diebold, H. Massler, A. Leuther, A. Tessmann, IEEE Trans. Terahertz Science Technol., 1, 477 (2011).
- [Kha93] M. Khan, A. Bhattatai, J. N. Kuznia, D. T. Olson, Appl. Phys.

- Lett., 63, 1214 (1993).
- [Kim10] D.-H. Kim, J. A. del Álamo, IEEE Electr. Dev. Lett., 31, 806 (2010).
 - [Kir10] L. Kirste, T. Lim, R. Aidam, S. Müller, P. Waltereit, O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. A, 207, 1338 (2010).
 - [Kit04] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" 8ª edición. Ed. J. Wiley & Sons, Estados Unidos (2004).
 - [Köh09] K. Köhler, S. Müller, P. Waltereit, L. Kirste, H. P. Menner, W. Bronner, R. Quay, Phys. Stat. Sol. A, 206, 2652 (2009).
 - [Koi12] S. Koide, H. Takahashi, A. Abderrahmane, I. Shibasaki, A. Sandhu, J. Phys. Conf. Series, 352, 012009 (2012).
 - [Kom08] H. Komaki, T. Shimohara, K. Sakai, R. Katayama, K. Onabe, A. Fukuyama, T. Ikari, Phys. Stat. Sol. C, 5, 499 (2008).
 - [Kram07] M. R. Krames, O. B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, L. Zhou, G. Harbers, M. G. Craford, J. Displ. Techn., 3, 160 (2007).
 - [Kuy07] T. Kuykendall, P. Ulrich, S. Aloni, P. Yang, Nat. Mater., 6, 951 (2007).
 - [Kuz01] J. Kuzmík, IEEE Electr. Dev. Lett., 22, 11 (2001).
 - [Lan06] R. Lanz, C. Lambert, L. Senn, L. Gabathuler, G. Reynolds, IEEE Int. Ultrason. Sym. Proc., 1481 (2006).
 - [Leb07] V. Lebedev, K. Tonisch, F. Niebelschütz, V. Cimalla, D. Cengher, I. Cimalla, Ch. Mauder, S. Hauguth, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys., 101, 054906 (2007).
 - [Lee10] H. C. Lee, Y. K. Su, J. C. Lin, Y. C. Cheng, T. C. Li, K. J. Chang, Sol. State Electron., 54, 488 (2010).
 - [Lee11] D. S. Lee, J. W. Chung, H. Wang, X. Gao, S. Guo, P. Fay, T. Palacios, IEEE Electr. Dev. Lett., 32, 755 (2011).
 - [Lee11ii] D. Lee, X. Gao, S. Guo, D. Kopp, P. Fay, T. Palacios, IEEE Electr. Dev. Lett., 32, 1525, (2011).
 - [Ler11] T. Lermer, A. Gomez-Iglesias, M. Sabathil, J. Müller, S. Lutgen, U. Strauss, B. Pasenow, J. Hader, J. V. Moloney, S. W. Koch, W. Scheibenzuber, U. T. Schwarz, Appl. Phys. Lett. 98, 021115 (2011).
 - [Lil05] Z. Liliental-Weber, D. N. Zakharov, K. M. Yu, J. W. Ager, III, W. Walukiewicz, E. E. Haller, H. Lu y W. J. Schaff. J. Electron Microsc., 54, 243 (2005).
 - [Lim10] T. Lim, R. Aidam, P. Waltereit, T. Henkel, R. Quay, R. Lozar, T.

- Maier, L. Kirste, O. Ambacher, IEEE Electr. Dev. Lett., 31, 671 (2010).
- [Lim10ii] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, R. Quay, S. Müller, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett., 96, 252108 (2010).
- [Lin13] C. F. Lin, K. T. Chen, S. H. Chen, C. C. Yang, W. C. Huang, T. H. Hsieh, J. Cryst. Growth, 370, 97 (2013).
- [Liu06] J. Liu, Y. Zhou, J. Zhu, K. May-Lau, K. J. Chen, IEEE Electr. Dev. Lett., 27, 10 (2006).
- [Liu08] Q. Liu, X. Yan, M. Gong, X. Fu, D. Wang, Opt. Exp., 16, 14335 (2008).
- [Löb01] H. P. Löbl, M. Klee, R. Milsom, R. Dekker, C. Metzmacher, W. Brand, P. Lok, J. Eur. Ceram. Soc., 21, 2633 (2001).
- [Lob13] N. Lobo-Ploch, H. Rodriguez, C. Stölmacker, M. Hoppe, M. Lapeyrade, J. Stellmach, F. Mehnke, Tim Wernicke, A. Knauer, V. Kueller, M. Weyers, S. Einfeldt, M. Kneissl, IEEE Trans. Electron Dev., 60, 782 (2013).
- [Loz07] J. G. Lozano, F. M. Morales, R. García, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, D. González, Phys. Stat. Sol. C, 4, 1454 (2007).
- [Mad04] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer, Berlin, Alemania, (2004).
- [Mai12] D. Maier, M. Alomari, N. Grandjean, J. F. Carlin, M. A. Diforte-Poisson, C. Dua, S. Delage, E. Kohn, IEEE Electr. Dev. Lett., 33, 985 (2012).
- [Mán12] J. M. Mánuel, D. Carvalho, R. Félix, F. M. Morales, T. Ben, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, M. Himmerlich, *Comprehensive TEM quantification of threading dislocations scaling up through GaN and InN layers grown on sapphire*, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Tu-14p, Julio 2012.
- [Mar09] F. A. Marino, N. Faralli, D. K. Ferry, S. M. Goodnick, M. Saraniti, J. Phys.: Conf. Series, 193, 012040 (2009).
- [Mat05] T. Matsuoka, Superlat. & Microstruct., 37, 19 (2005).
- [Mat76] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth, 32, 265 (1976).
- [Mat97] T. Matsuoka, Appl. Phys. Lett., 71, 105 (1997).
- [McI96] F. G. McIntosh, K. S. Boutros, J. C. Roberts, S. M. Bedair, E. L. Piner, N. A. El-Masry, Appl. Phys. Lett., 68, 40 (1996).
- [Med06] F. Medjdoub, J.-F. Carlin, M. Gonschorek, E. Feltin, M. A. Py, D. Ducatteau, C. Gaquière, N. Grandjean, E. Kohn, IEEE Int.

- Elect. Dev. Meet. (EDM)*, 927 (2006).
- [Med08] F. Medjdoub, M. Alomari, J. F. Carlin, M. Gonschorek, E. Feltin, M. A. Py, N. Grandjean, E. Kohn, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 29, 422 (2008).
- [Men08] F.Y. Meng, M. Rao, N. Newman y S. Mahajan, *Acta Materialia*, 56, 5552 (2008).
- [Men08ii] F.Y. Meng, M. Rao, N. Newman, R. Carpenter y S. Mahajan, *Acta Materialia* 56,4036 (2008).
- [Men94] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn y P. M. Baldo, *J. Appl. Phys.*, 75, 3446 (1994).
- [Met10] G. D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback, G. Koblmüller, C. Gallinat, F. Wu, J. S. Speck, *Appl. Phys. Express*, 3, 092201 (2010).
- [Mey11] D. J. Meyer, D. S. Katzer, R. Bass, N. Y. Garces, M. G. Ancona, D. A. Deen, D. F. Storm, S. C. Binari, *Phys. Stat. Sol. C*, 9, 894 (2011).
- [Mid12] P. Middleton, B. Lewis, *Forecast Analysis: Semiconductors, Worldwide, 2011-2016, actualización 2Q12*. Gartner. Julio 2012.
- [Mim02] T. Mimura, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 50, 780 (2002).
- [Mim79] T. Mimura, *Semiconductor device*, Patente número 1 409 643 (Japón), Nov. 24, 1979.
- [Mim80] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Jujii, K. Nanbu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 L225 (1980).
- [Mis02] U. K. Mishra, P. Parikh, Y. F. Wu, *IEEE Proc.*, 90, 1022 (2002).
- [Mis07] U. K. Mishra, L. Shen, T. E. Kazior, Yi-Feng Wu, *IEEE Proc.*, 96, 287 (2007).
- [Mis98] Umesh K. Mishra, Yi-Feng Wu, Bernd P. Keller, Stacia Keller, Steven P. Denbaars, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 46, 756 (1998).
- [Miy09] T. Miyoshi, S. Masui, T. Okada, T. Yanamoto, T. Kozaki, S. Nagahama, T. Mukai, *510–515nm InGaN-Based Green Laser Diodes on c-Plane GaN Substrate*, *Appl. Phys. Exp.*, 2, 062201 (2009).
- [Miz07] T. Mizutani, M. Ito, S. Kishimoto, F. Nakamura, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 28, 549 (2007).
- [Moh95] S. N. Mohammad, A. Salvador, H. Morkoç, *IEEE Proc.*, 83, 1306 (1995).

- [Mor09] F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, V. Lebedev, S. Hauguth-Frank, V. Cimalla, O. Ambacher, *The critical composition thickness of 25 nm thick In_xGa_{1-x}N epilayers on GaN: x=0.175*, European Material Research Society 2010 Spring Meeting, Symposium J, Junio 2009.
- [Mor09] F.M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla, O. Ambacher, *Acta Mater.*, 57, 5681 (2009).
- [Mor12] S. Morawiec, R. P. Sarzala, W. Nakwaski, *Phys. B*, 407, 3960 (2012).
- [Nee09] T.-E. Nee, J.-C. Wang, C.-W. Hung, C.-C. Ke, H.-T. Shen, Y.-F. Wu, C.-C. Chuo, Z.-H. Lee, P.-L. Fan, J.-A. Jiang, *J. Cryst. Growth*, 311, 3544 (2009).
- [Ngu92] L. D. Nguyen, L. E. Larson, U. K. Mishra, *IEEE Proc.*, 80, 494 (1992).
- [Nic05] S. Nicolay, J.-F. Carlin, E. Feltin, R. Butté, M. Mosca, N. Grandjean, M. Illegems, M. Tchernycheva, L. Nevou, F. H. Julien, *Appl. Phys. Lett.* 87, 111106 (2005).
- [Nid12] Nidhi, S. Dasgupta, J. Lu, J. S. Speck, U. K. Mishra, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 33, 961 (2012).
- [Odo12] K. P. O'Donnell, M. Auf der Maur, A. Di Carlo, K. Lorenz, the SORBET consortium, *Phys. Stat. Sol. RRL*, 6, 49 (2012).
- [Ohk12] K. Ohkawa, T. Watanabe, M. Sakamoto, A. Hirako, M. Deura, *J. Cryst. Growth* 343, 13 (2012).
- [Ott65] H. M. Otte, A. G. Crocke, *Phys. Stat. Sol.*, 9, 441 (1965).
- [Pal06] T. Palacios, A. Chakraborty, S. Heikman, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 27, 13 (2006).
- [Pal10] Tomas Palacios, *GaN Transistors: Revolutionizing Electronics from Terahertz to Kilovolts*, International Workshop on Nitride Semiconductors, Ref. Tu-2i, Septiembre 2010.
- [Pen12] R. S. Pengelly, S. M. Wood, J. W. Milligan, S. T. Sheppard, W. L. Pribble, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 60, 1764 (2012).
- [Peo86] R. People, J.C. Bean, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 322 (1985), erratum *Appl. Phys. Lett.*, 49, 229 (1986).
- [Per10] A. Pérez-Tomás, M. Placidi, N. Baron, S. Chenot, Y. Cordier, J.C. Moreno, J. Millán, P. Godignon, *Mat. Sci. Forum*, 645, 1207 (2010).
- [Phi07] J. M. Phillips, M. E. Coltrin, M. H. Crawford, A. J. Fischer, M.R.

- Krames, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Y. Ohno, L. E. S. Rohwer, J.A. Simmons, J.Y. Tsao, *Laser Photon. Rev.* 1, 307 (2007).
- [Pol09] V. M. Polyakov, F. Schwierz, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, *Appl. Phys. Lett.* 94, 022102 (2009).
- [Prat06] L. Prat, J. Calderer, “Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos”, Ed. UPC, Barcelona, España (2006).
- [Qua08] R. Quay, *Gallium Nitride Electronics*, Ed. Springer, Heidelberg, Alemania (2008).
- [Que11] H. J. Quenzer, U. Drechsler, A. Sebastian, S. Marauska, B. Wagner, M. Despont, *Eurosensors Proc.*, 25, 665 (2011).
- [Rad12] V. Radisic, K. M. K. H. Leong, X. Mei, S. Sarkozy, W. Yoshida, W. R. Deal, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, 60, 724 (2012).
- [Rar10] J. W. Raring, M. C. Schmidt, C. Poblenz, Y. C. Chang, M. J. Mondry, B. Li, J. Iveland, B. Walters, M. R. Krames, R. Craig, P. Rudy, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Appl. Phys. Expr.*, 3, 112101 (2010).
- [Ras11] M. H. Rashid, *Power Electronics handbook: devices, circuits, and applications handbook*, Ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier), Oxford, United Kingdom, (2011).
- [Ren12] S. Rennesson, B. Damilano, P. Vennégues, S. Chenot, Y. Cordier, *Growth by ammonia source Molecular Beam Epitaxy of an AlGaIn/GaN HEMT with an InGaIn back-barrier*, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Mo-80, Julio 2012.
- [Reu12] B. Reuters, A. Wille, B. Holländer, E. Sakalauskas, N. Ketteniss, C. Mauder, R. Goldhahn, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan, *J. Electr. Mater.*, 41, 905 (2012).
- [Rou11] P. Roussel, “Power GaN-2012 Edition”. Yole Développement, Marzo 2012.
- [Rut98] P. Ruterana, G. Nouet, W. V. der Stricht, I. Moerman, L. Considine, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1742 (1998).
- [Sah09] S.-L. Sahonta, G. P. Dimitrakopoulos, Th. Kehagias, J. Kioseoglou, A. Adikimenakis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, H. Kirmse, W. Neumann, Ph. Komninou, *Appl. Phys. Lett.* 95, 021913 (2009).
- [Sai02] Y. Saito, T. Yamaguchi, H. Kanazawa, K. Kano, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 1017 (2002).

- [Sak11] E. Sakalauskas, B. Reuters, L. Rahimzadeh-Khoshroo, H. Kalisch, M. Heuken, A. Vescan, M. Röppischer, C. Cobet, G. Gobsch, R. Goldhahn, J. Appl. Phys. 110, 013102 (2011).
- [Sch09] P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, A. Yoshikawa, Phys. Stat. Sol. B, 246, 1177 (2009).
- [Sch11] S. Schwaiger, S. Metzner, T. Wunderer, I. Argut, J. Thalmair, F. Lipski, M. Wieneke, J. Bläsing, F. Bertram, J. Zweck, A. Krost, J. Christen, F. Scholz, Phys. Stat. Sol. B, 248, 588 (2011).
- [Sch12] J. Schlee, G. Alestig, J. Halonen, A. Malmros, B. Nilsson, P. A. Nilsson, J. P. Starski, N. Wadefalk, H. Zirath, J. Grahn, IEEE Electr. Dev. Lett., 33, 664 (2012).
- [Sch77] H. Schydz, K. H. Thiemann, Sol. Stat. Comm., 23, 815 (1977).
- [Seo13] T. H. Seo, J. P. Shim, S. J. Chae, G. U. Shin, B. K. Kim, D. S. Lee, Y. H. Lee, E. K. Suh, Appl. Phys. Lett., 102, 031116 (2013).
- [Shi93] A. Shinozaki, Y. Oono, Phys. Rev. E, 48, 2622 (1993).
- [Sie11] M. Siekacz, M. Sawicka, H. Turski, G. Cywinski, A. Khachapuridze, P. Perlin, T. Suski, M. Bockowski, J. Smalc-Koziorowska, M. Krysko, R. Kudrawiec, M. Syperek, J. Misiewicz, Z. Wasilewski, S. Porowski, C. Skierbiszewski, J. Appl. Phys, 110, 063110 (2011).
- [Sim08] D. Simeonov, E. Feltin, A. Altoukhov, A. Castiglia, J.-F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett. 92, 171102 (2008).
- [Sit12] Z. Sitar, B. Moody, S. Craft, R. Schlessler, R. Dalmau, J. Xie, S. Mita, T. Rice, J. Tweedy, J. LeBeau, L. Hussey, R. Collazo, B. Gaddy, D. Irving. HexaTech Inc. *AlN-based technology for deep UV and high-power applications*, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Mo-3i., Julio 2012.
- [Siz12] D. Sizov, R. Bhat, C. Zah, J. Ligth. Tech. 30, 679 (2012).
- [Son07] D. W. Song, H. J. Kim, Y. S. Jeon, E. Yoon, J. Cryst. Growth, 298, 367 (2007).
- [Str12] U. Strauss, T. Lermer, J. Müller, T. Hager, G. Brüderl, A. Avramescu, A. Lell, C. Eichler, Phys. Stat. Sol. A, 209, 481 (2012).
- [Sui08] S. Suihkonen, O. Svensk, P.T. Törmä, M. Ali, M. Sopanen, H. Lipsanen, M. A. Odnoblyudo, V. E. Bougrov, J. Cryst. Growth, 310, 1777 (2008).
- [Swa05] C. H. Swartz, R. P. Tomkins, T. H. Myers, H. Lu, W. J. Scha, Phys. Status Solidi C 2, 2250 (2005).
- [Tab02] A. Tabata, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, A.

- Kharchenko, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, J. Furthmüller, F. Berchstedt, *Appl. Phys. Lett.* 80, 769 (2002).
- [Tak00] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, J. S. Harris Jr, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 5057 (2000).
- [Tak10] H. Tokuda, J. Yamazaki, M. Kuzuhara, *J. Appl. Phys.*, 108, 104509 (2010).
- [Tak12] S. Takagi, Y. Enya, T. Kyono, M. Adachi, Y. Yoshizumi, T. Sumitomo, Y. Yamanaka, T. Kumano, S. Tokuyama, K. Sumiyoshi, N. Saga, M. Ueno, K. Katayama, T. Ikegami, T. Nakamura, K. Yanashima, H. Nakajima, K. Tasai, K. Naganuma, N. Fuutagawa, Y. Takiguchi, T. Hamaguchi, M. Ikeda, *Appl. Phys. Exp.*, 5, 082102 (2012).
- [Tak12ii] T. Takahashi, M. Sato, Y. Nakasha, T. Hirose, N. Hara, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 33, 206 (2012).
- [Tan08] C. Tangtrongbenchasil, K. Nonaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, 47, 2137 (2008).
- [Tun12] Ö. Tuna, W. M. Linhart, E. V. Lutsenko, M. V. Rzheutski, G. P. Yablonskii, T. D. Veal, C. F. McConville, C. Giesen, H. Kalisch, A. Vescan, M. Heuken, *J. Cryst. Growth*, 358, 51 (2012).
- [Wal12] R. Walther, D. Litvinov, M. Fotouhi, R. Schneider, D. Gerthsen, R. Vöhringer, D. Z. Hu, D. M. Schaadt, *J. Cryst. Growth*, 340, 34 (2012).
- [Wan11] K. Wang, T. Yamaguchi, T. Araki, E. Yoon, Y. Nanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, 01AE02 (2011).
- [Wan11ii] R. Wang, G. Li, O. Laboutin, Y. Cao, W. Johnson, G. Snider, P. Fay, D. Jena, H. Xing, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 32, 892 (2011).
- [Wan11iii] R. Wang, G. Li, J. Verma, B. Sensale-Rodriguez, T. Fang, J. Guo, Z. Hu, O. Laboutin, Y. Cao, W. Johnson, G. Snider, P. Fay, D. Jena, H. Xing, *IEEE Electr. Dev. Lett.*, 32, 1215 (2011).
- [Wan13] D. Wang, S. Jiao, L. Zhao, T. Liu, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, *J. Phys. Chem. C*, 117, 543 (2013).
- [Wan13ii] R. Wang, G. Li, G. Karbasian, J. Guo, B. Song, Y. Yue, Z. Hu, O. Laboutin, Y. Cao, W. Johnson, G. Snider, P. Fay, D. Jena, H. G. Xing, *IEEE Electron Dev. Lett.*, 34, 378 (2013).
- [Won12] M. H. Wong, F. Wu, C. A. Hurni, S. Choi, J. S. Speck, U. K. Mishra, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 072107 (2012).
- [Wu11] Y. F. Wu, S. M. Wood, R. P. Smith, S. Sheppard, S. T. Allen, P. Parikh, J. Milligan, *IEEE Int. Elect. Dev. Meet. (EDM)*, 11, 1 (2006).

- [Xua08] Y. Xuan, Y. Q. Wu, P. D. Ye, IEEE Electr. Dev. Lett., 29, 294 (2008).
- [Yam10] T. Yamaguchi, Y. Nanishi, Phys. Stat. Sol. A, 207, 19 (2010).
- [Yan11] Y. Yan, Y. B. Karandikar, S. E. Gunnarsson, B. M. Motlagh, S. Cherednichenko, I. Kallfass, A. Leuther, Herbert Zirath, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 59, 2494 (2011).
- [Yu99] E. T. Yu, X. Z. Dang, P. M. Asbeck, S. S. Lau, G. J. Sullivan, J. Vac. Sci. Technol. B, 17, 4 (1999).
- [Yue12] Y. Yue, Z. Hu, J. Guo, B. Sensale-Rodriguez, G. Li, R. Wang, F. Faria, T. Fang, B. Song, X. Gao, S. Guo, T. Kosel, G. Snider, P. Fay, D. Jena, H. Xing, IEEE Electr. Dev. Lett., 33, 988 (2012).
- [Zha06] H. Zhang, J. Appl. Phys., 99, 014501 (2006).
- [Zha12] Y. Y. Zhang, X. L. Zhu, Y. A. Yin, J. Ma, IEEE Electr. Dev. Lett., 33, 994 (2012).
- [Zha13] J. Zhang, N. Tansu, IEEE Photon. J., 5, 2600111 (2013).
- [Zha13ii] X. F. Zhang, L. Wang, J. Liu, L. Wei, J. Xu, Chin. Phys. B, 22, 017202 (2013).
- [Zho07] L. Zhou, D. J. Smith, M. R. McCartney, Appl. Phys. Lett., 90,081917 (2007).

Capítulo II

Técnicas y metodologías experimentales.

II.1. Crecimiento heteroepitaxial de capas III-N.

II.1.1. Epitaxia mediante haces moleculares asistida por plasma (PAMBE).

II.1.2. Deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos (MOCVD).

II.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

II.2.1. Generalidades y el microscopio TEM.

II.2.2. Preparación de muestras sólidas transparentes a los electrones acelerados.

II.2.3. Modo imagen: Convencional (CTEM) y Alta Resolución (HRTEM).

II.2.4. Modo difracción: Diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

II.2.5. Mapas de deformación. Holografía de campo oscuro en eje.

II.2.6. Análisis composicional mediante microscopía electrónica de barrido en transmisión (STEM).

II.2.6.1. Micrografías con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro (HAADF).

II.2.6.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

II.2.6.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

II.2.7. Análisis de estados energéticos mediante haces de electrones acelerados: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS).

II.3. Herramientas para cálculos de composición y simulaciones cristalográficas.

II.4. Técnicas de caracterización basadas en rayos X.

II.4.1. Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD).

II.4.2. Mapas de espacio recíproco (RSM).

II.5. Técnicas de caracterización basadas en haces de iones: Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS).

II.6. Bibliografía.

En este capítulo se describen las distintas técnicas experimentales, métodos e instrumentación científica empleados para desarrollar la investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral y que han contribuido con éxito en la ingeniería de algunos tipos de dispositivos GaN-HEMTs de nueva generación. En primer lugar, se exponen las técnicas de fabricación mediante crecimiento cristalino usadas para obtener las muestras de materiales heteroestructurados que configuran estos novedosos dispositivos. Este crecimiento se ha llevado a cabo, principalmente, en el Departamento de Epitaxias del Instituto Fraunhofer para la Física del Estado Sólido Aplicada (*Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik*, Fraunhofer-IAF) en Friburgo (Alemania). Seguidamente, se describen diversas técnicas de caracterización basadas en haces de electrones acelerados, en concreto, derivadas de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), que han constituido la mayoría de metodologías experimentales empleadas por el autor de esta tesis. Estos experimentos se han realizado en la División de Microscopía Electrónica de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología (SCCyT), de la Universidad de Cádiz (UCA), y en colaboración con miembros del centro de Microscopía Electrónica (*Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie*, StEM), del Instituto Max Planck para Sistemas Inteligentes (Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, MPI-IS), en Stuttgart (Alemania). Por último, se exponen de forma más breve técnicas y métodos de análisis complementarios, que han sido realizados en el Departamento de Caracterización Estructural y Electrónica del Instituto Fraunhofer-IAF, en alguna ocasión llevadas a cabo directamente por el autor de esta tesis y que contribuyeron al estudio de los materiales de la forma más completa posible.

II.1. Crecimiento heteroepitaxial de capas III-N.

El crecimiento epitaxial ideal se obtiene cuando los átomos se depositan “capa a capa” sobre un sustrato (cuya temperatura se ha elevado hasta un valor ideal de deposición que favorece la movilidad y el confinamiento 2D ordenado de los átomos que van llegando sobre su superficie) de forma preferencialmente lateral, ya que un crecimiento vertical suele dar lugar a la formación de islas y, en los bordes de unión de las mismas, a defectos. En general, las técnicas con las que se obtienen un crecimiento epitaxial, de menor a mayor coste económico, son aquéllas relacionadas con la epitaxia de fase líquida

(*Liquid Phase Epitaxy*, LPE), la deposición química de precursores en fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD), y la epitaxia de haces moleculares (MBE).

Las capas de nitruros semiconductores del grupo III con estructura wurtzita dispuestas sobre un pseudosubstrato, en las heteroestructuras GaN-HEMT expuestas en el presente estudio, fueron crecidas por MBE asistido por un plasma generado por radiofrecuencias (RF-PAMBE), mientras que los pseudosubstratos fueron fabricados depositando, sobre obleas comerciales de Al_2O_3 , SiC o Si, diversos materiales mediante MOCVD. En todos los casos, la dirección de crecimiento coincide con la dirección c , esto es, la [0001] del material III-N. En general, la estructura de capas de las heteroepitaxias semiconductoras consiste en el siguiente esquema: pseudosubstrato / capa activa (GaN) / capas espaciadoras / capa barrera / capa GaN-*cap*. La capa amortiguadora (*buffer*) del pseudosubstrato consiste en monocapas de GaN o bicapas AlN/GaN. Como sustrato, se emplean cristales de zafiro, carburo de silicio o silicio, como se explicó con anterioridad. Por otro lado, en algunas muestras se hace uso de capas espaciadoras AlN o AlN/GaN/AlN de tamaño de pocas ML, y/o de capas GaN-*cap*. En la Tabla 2.1 se presentan las distintas muestras (denotadas mediante la letra M seguida de un número) que forman parte de la tesis, indicando brevemente las capas que forman su estructura heteroepitaxial.

Tabla 2.1. Capas de las muestras estudiadas.

Muestra	Barrera	Espaciadores	Substrato	Amortiguadora	Cap
M1	InAlN	No	zafiro	GaN	No
M2	InAlN	No	zafiro	GaN	No
M3	InAlN	AlN	zafiro	GaN	No
M4	InAlN	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M5	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M6	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M7	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M8	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	SiC	AlN/GaN	No
M9	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M10	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	Sí
M11	InAlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	Sí
M12	AlGaIn	AlN/GaN/AlN	zafiro	GaN	No
M13	AlGaIn	No	Si	AlN/GaN	Sí
M14	AlGaIn	No	Si	AlN/GaN	Sí
M15	AlGaIn	No	Si	AlN/SL/GaN	Sí
M16	AlGaIn	No	SiC	AlN/GaN	Sí

Los estudios de las muestras M1 a M4 se engloban en el capítulo 4; M5 a M12, en los capítulos 5 y 6; y M13 a M16, en el capítulo 7. El capítulo 3 tendrá en cuenta las muestras M3, M4, M6 a M9 y M12, además de 5 muestras con epicapas de InGaN crecidas por MBE y otras 3 muestras de InAlGaN crecidas mediante MOCVD, que sin haber sido estudiadas en profundidad en el contexto de esta Tesis Doctoral, aportan datos que completan y sustentan las hipótesis propuestas.

II. 1.1. Epitaxia mediante haces moleculares asistida por plasma (PAMBE).

La epitaxia de haces moleculares (MBE) es un método de crecimiento de capas monocristalinas que ha permitido la obtención de los materiales semiconductores nanoestructurados más avanzados en los últimos 25 años. Entre sus ventajas, destacan (i) la alta pureza de las sustancias crecidas (libres de contaminaciones de carbono e hidrógeno); (ii) la posibilidad de realizar medidas *in situ* durante el proceso de crecimiento epitaxial; y (iii) el alto grado de control en el crecimiento cristalino. En el caso de los arseniuros del grupo III (III-As), por ejemplo, el progreso en el control del crecimiento por MBE ha transformado esta técnica, de una herramienta de investigación muy sofisticada, a un método de producción comercial de semiconductores avanzados^[Cho99,Soi12]. Tras superar grandes dificultades iniciales, esta técnica también ha demostrado grandes ventajas para la producción de fosfuros semiconductores del grupo III^[Fran00]. Por otro lado, desde los últimos 10 años, la técnica MBE ha dado lugar a grandes hitos en el campo de los semiconductores III-N, como la obtención de un 2DEG de movilidad $75000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[Man02], o estructuras para nuevos dispositivos, como canales 2DEG en AlN^[Smo01], o transistores de efecto campo dopados mediante polarización y basados en heterouniones GaN/AlGaN (AlGaIn/GaN *Polarization-doped FET*, PoIFET)^[Raj04]. No obstante, esta técnica de crecimiento para aleaciones III-N está todavía restringida al campo de la investigación, al contrario de lo que ocurre con otros métodos que disponen *a priori* de menos control, aunque una vez optimizadas, permiten mucha mayor velocidad de crecimiento de las capas, como por ejemplo ocurre con las técnicas CVD que incluso se abaratan al usar precursores gaseosos de compuestos organometálicos (MOCVD) en sustitución de los precursores sólidos que habitualmente se usan en la MBE.

La MBE es una técnica de crecimiento en ultra-alto vacío (*Ultra-High Vacuum*, UHV), esto es, realizada en el entorno de los 10^{-8} Pa* (lo que se consigue mediante la combinación de la actuación en paralelo de bombas iónicas, de He, de N₂ y de Ti). Los elementos que formaran la nueva estructura se inyectan, provenientes de unas células de efusión, sobre una oblea de sustrato que se hace girar en continuo, de forma que se puede llegar a controlar el proceso de crecimiento “capa a capa” con una precisión de hasta 0,1 ML, permitiendo hacer una ingeniería avanzada de capas apiladas de semiconductores. Esto se logra con el uso combinado de varias válvulas de cierre (*shutters*) de alta velocidad (capaces de bloquear la emisión de la célula de efusión en 0,1 s), lo que permite una velocidad de crecimiento entre 0,1 y 10 $\mu\text{m/h}$. En esta técnica, se trabaja en el régimen conocido como “de Knudsen”, es decir, haciendo que la distancia entre las células de efusión (crisoles conocidos como células de Knudsen) y el sustrato sea menor que el recorrido libre medio de los átomos que formarán la epicapa, por lo que estos átomos o moléculas impulsados (genéricamente, “haces moleculares”) podrán alcanzar dicho sustrato. Los precursores de los elementos o moléculas que se inyectan sobre el sustrato se encuentran, generalmente en forma sólida, en el interior de las células de Knudsen, con una pureza igual o mayor a 1 átomo de impureza por cada 10^9 (así se garantiza que las sustancias obtenidas tengan un dopaje menor de 10^{14} cm^{-3}). Estas células se someten a un calentamiento por efecto Joule, y la cantidad proyectada de cada elemento o compuesto se controla mediante las válvulas de cierre comentadas anteriormente. Los haces moleculares formados se hacen incidir sobre un sustrato a alta temperatura en condiciones de UHV, lo que permite un gran control de la deposición. Durante el crecimiento de las capas, es habitual que se emita dentro del mismo recinto un haz de electrones acelerados que inciden sobre las capas atómicas más superficiales con un ángulo rasante y cuya señal de interferencia constructiva se recoge con un detector de difracción de electrones de alta energía en modo de reflexión (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED). De este modo, la visualización en directo de los diagramas de difracción formados permite controlar en tiempo real el crecimiento de las capas, pudiéndose variar los parámetros de crecimiento si fuese necesario.

* Aproximadamente, 10^{-13} atm.

Además de esto, y a pesar de que factores como la presión equivalente de gas (*Beam Equivalent Pressure*, BEP) en las distintas celdas de efusión y la velocidad de crecimiento son parámetros muy importantes, el parámetro fundamental en el crecimiento MBE, sin duda, es la temperatura de crecimiento. Esta temperatura, que se controla mediante pirometría durante la mayor parte del proceso, es fundamentalmente la temperatura a la que se encuentra la oblea de sustrato, y, como se ha dicho, es el factor más influyente en la calidad del crecimiento de la epicalpa.

Los iones de nitrógeno, necesarios para el crecimiento MBE de nitruros del grupo III, se suelen obtener, bien usando gas de amoníaco (NH_3) como precursor, con lo que se habla de MBE basada en uso de amonio (*ammonia-based MBE*, NH_3 -MBE), o bien, más comúnmente, mediante la activación del gas inerte N_2 mediante un plasma generado por radiofrecuencias (*Radiofrequency Plasma-Assisted MBE*, RF-PAMBE). La fuente de radiofrecuencias opera a una frecuencia típica del orden de la decena de MHz con una potencia máxima, normalmente, de cientos de W. Para minimizar la contaminación, la descarga se produce sin hacer uso de electrodos, y el plasma producido por la aplicación de la RF en una bobina de cobre refrigerada con agua se acumula en un tubo de descarga de nitruro de boro pirolítico cilíndrico y pequeño, con una apertura. En estas circunstancias, se considera que los iones y electrones están confinados dentro de la zona de descarga del plasma, lo que permite que las especies neutras de baja energía (< 10 eV) escapen sin contaminar el entorno.

Se conoce que el crecimiento del compuesto GaN mediante MBE puede realizarse bajo tres regímenes distintos (rico en Ga, rico en N, e intermedio) dependiendo de la razón Ga/N y la temperatura de crecimiento^[Hey00]. De este modo, para obtener GaN de alta calidad cristalina, es necesario tanto conseguir la temperatura de crecimiento idónea, como aplicar, de forma adecuada, flujos de precursores que llevan asociados valores distintos para la razón Ga/N durante el crecimiento por capas^[Mos09], lo que todavía continúa siendo un factor a optimizar y, por tanto, sigue bajo estudio^[Neu12]. De igual modo, dada la ya comentada dificultad para crecer aleaciones III-N con un porcentaje de In, tanto la temperatura como la razón entre los flujos de los elementos del grupo III son determinantes durante la fabricación de $\text{In}(\text{Al,Ga})/\text{N}$, en la cual los sistemas como el RHEED

demuestran ser de gran utilidad, permitiendo ajustar las razones entre estos flujos en cuestión de horas, para el caso de aleaciones ternarias, mientras que para aleaciones cuaternarias, este ajuste se suele alargar más y es más complejo, de acuerdo con la experiencia de los investigadores del laboratorio donde se fabricaron las heteroestructuras recogidas en la Tabla 2.

La parte del crecimiento de las muestras estudiadas en la presente tesis que se realizó mediante MBE, tuvo lugar en el instituto Fraunhofer-IAF, en un sistema (mostrado en la Figura 2.1) Veeco GEN20A, con una fuente de plasma de radiofrecuencias UNI-Bulb RF que permite activar el nitrógeno de aporte, usando N_2 como precursor. Una de las principales desventajas del uso de estos reactores está en los procesos de limpieza y cambio de células inyectoras de precursores, que implican eliminar y volver a conseguir el UHV, para lo que se deben emplear largos tiempos, que, por ejemplo en este sistema, pueden llegar a ser de hasta seis semanas.



Figura 2.1. Sistema de crecimiento RF-PAMBE usado para la fabricación de las heteroestructuras GaN-HEMTs en el Instituto Fraunhofer-IAF de Friburgo.

II.1.2. Deposición química en fase vapor de compuestos organometálicos (MOCVD).

La técnica de mayor interés para el crecimiento epitaxial de nitruros del grupo III, después de la epitaxia de haces moleculares, es la

MOCVD, que emplea típicamente temperaturas altas (en el entorno de los 1000°C), y niveles de vacío bajos (entre 3 y 100 kPa^{*}). La principal ventaja de la MOCVD radica en su velocidad de producción y coste económico, haciendo de ésta una de las más usadas para aplicaciones comerciales. Otra gran ventaja es el hecho de que permite fabricar materiales con todo tipo de elementos con algunas limitaciones para semiconductores II-VI, debido a la poca variedad de reactivos organometálicos disponibles, siendo el amoníaco, NH₃, el precursor del nitrógeno más habitual para semiconductores III-N. Además, actualmente, se conocen, con alto grado de precisión, los parámetros adecuados para obtener una epitaxia óptima de capas de GaN sobre sustratos como el zafiro o el SiC^[Koh09,Zha11]. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en MBE, en el crecimiento por MOCVD no destaca especialmente ningún parámetro crítico, de modo que el control en la fabricación del material se puede ver complicado por la falta de proporcionalidad entre los parámetros tales como temperatura, velocidad, flujos de gases, etc. Una limitación insalvable de esta técnica es que, dado que la alternancia entre los materiales crecidos dentro de una misma cámara no se puede realizar de un modo tan rápido como en MBE, no es posible obtener superficies planas e intercaras abruptas en las heteroestructuras, lo que implica la formación de un mayor número de defectos. Debido a estas dificultades, la deposición epitaxial de aleaciones ternarias III-N mediante MOCVD todavía no iguala los resultados de calidad cristalina obtenidos por MBE^[Gut11] aunque sí que permite crecer capas amortiguadoras de calidad relativamente buena a grandes velocidades.

Los pseudosustratos usados para las heteroestructuras HEMTs recogidas en la Tabla 2.1 se fabricaron en un reactor MOCVD de la marca AIXTRON modelo 2800 G4 HT 11x4'' tipo planetario (con capacidad para 11 obleas de hasta 4 pulgadas de diámetro que giran sobre sí mismas y en conjunto), que se muestra en la Figura 2.2. En estos reactores, el gas portador, generalmente H₂, N₂, He o Ar, que contiene las especies reactivas de organometálicos, se hace circular sobre el sustrato, el cual se encuentra en la cámara de crecimiento en unas condiciones de temperatura y presión constantes. Bajo estas condiciones, se produce la pirólisis de los precursores, dando lugar a

* Entre 0,03 y 0,99 atm.

una serie de procesos físicos y químicos sobre la superficie que provocan la deposición de una capa delgada o de unas nanoestructuras, en muchos casos dispuestas epitaxialmente sobre la superficie del sustrato. La MOCVD usa, la mayoría de las veces, reactores de pared horizontal (bien de pared fría o caliente, dependiendo de la temperatura idónea) para obtener crecimientos más rápidos y económicos mediante reacciones químicas inducidas sobre un sustrato



Figura 2.2. Reactor usado en el instituto IAF de Friburgo para el crecimiento MOCVD de GaN en los pseudosubstratos de heteroestructuras GaN-HEMTs estudiadas.

II.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

II.2.1. Generalidades y el microscopio TEM.

Las técnicas de caracterización basadas en haces de electrones acelerados y transmitidos constituyen un conjunto de herramientas muy completo para el estudio de todo tipo de materiales* desde la escala micrométrica hasta el nivel atómico. Una sección de

* La aplicación de estas técnicas sólo está vetada a aquellos materiales cuya imanación pueda dañar las lentes magnéticas del microscopio, así como a materiales que, por su naturaleza, no se puedan someter a procesos destructivos.

microscopía electrónica constituye una parte muy importante y prácticamente independiente en unos laboratorios de caracterización de materiales, ya que los microscopios electrónicos pueden permitir realizar multitud de análisis complementarios de las estructuras y las composiciones químicas a distintos niveles de detalle, y proporcionar, por tanto, información muy variada.

Para el estudio de una muestra de un material (sólido, biológico...) mediante microscopía, es fundamental conocer la naturaleza de la partícula empleada. Todos los resultados que proporciona el microscopio se pueden comprender en relación a las propiedades físicas de la partícula (en este caso, electrones) usada, ya sean intrínsecas a la misma partícula o bien producidas por la configuración del microscopio, y debido a su interacción con la muestra.

La resolución teórica máxima de un microscopio (sin tener en cuenta aberraciones) viene determinada por la longitud de onda asociada a la partícula, de acuerdo al principio de dualidad onda-corpúsculo y la ley de De Broglie, $\lambda = h/p$, donde h es la constante de Planck y p es el momento lineal de la partícula. Así, las distancias más pequeñas entre dos puntos distinguibles por el microscopio, idealmente, son aquellas mayores o iguales a la longitud de onda asociada a la partícula, emitida y detectada, que se usa como sonda. Por ejemplo, para un microscopio óptico, que usa fotones de longitud de onda correspondiente al espectro visible, la resolución máxima es poco menos que 1 μm . En espectroscopía de rayos X se usa también radiación electromagnética, pero de mayor frecuencia, por lo que se debería resolver hasta las decenas de nanómetros. Sin embargo, al usar haces de electrones acelerados para que incidan sobre un material, se podrían llegar a tener, en principio, resoluciones del orden de hasta la milésima de nanómetro dependiendo del voltaje de aceleración. En la práctica, el principal impedimento para llegar a estas resoluciones es la existencia de limitaciones técnicas en la óptica del microscopio que provocan distorsiones, deceleraciones y dispersiones de los haces de electrones (aberraciones). La mayor o menor corrección de dichas aberraciones es actualmente el factor de mayor peso en el coste económico de los equipos de microscopía electrónica, siendo la cantidad de microscopios electrónicos de barrido y transmisión activos de un país un indicativo de su riqueza económica y

de la importancia que en este se le da a la investigación. Hoy en día no se entiende la investigación de materiales sin la microscopía avanzada.

La propiedad física del electrón más relevante en microscopía electrónica, tras su longitud de onda asociada, es el hecho de tener una carga eléctrica no nula. Esto es lo que permite orientar y modificar su trayectoria mediante campos eléctricos y magnéticos (configurando éstas la óptica de lentes del microscopio electrónico) y, lo que es tanto, si no más importante: modificar la velocidad (al variar los potenciales eléctricos) y, por tanto, la longitud de onda asociada al electrón, de modo que se puede modificar en todo momento el nivel de aumento, esto es, el detalle con que se puede observar una muestra. En un mismo equipo de microscopía electrónica, gracias precisamente a la carga del electrón, se producen una serie de fenómenos físicos cuando dicha partícula impacta en la muestra, obteniéndose una información muy valiosa acerca de la naturaleza de la misma a partir de cada uno de estos sucesos. En la Figura 1.3 se presenta un esquema de las distintas formas de interacción entre un haz de electrones acelerados y una muestra sólida cristalina. Hay que tener en cuenta, además, que esta interacción puede producir acumulación de carga electrostática si la muestra no es capaz de drenar los electrones mediante su conducción, además de efectos destructivos (*beam damage*) sobre la muestra en el momento de observarla, como, por ejemplo, la amorfización de la estructura cristalina o cambios de fases.

Existen dos tipos básicos de microscopios electrónicos, dependiendo del modo en que trabajen. Si concentran el haz de electrones sobre una pequeña región de la muestra, de modo que esta sonda se va desplazando continuamente a lo largo de toda la superficie de la muestra, y se recopilan los electrones retrodispersados y secundarios provenientes de un volumen en que el electrón interactúa principalmente con la superficie, el microscopio se denomina microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) y las imágenes formadas dan información de la topografía y la composición de estas superficies con resoluciones que, en el mejor de los casos, llegan a pocas decenas de nanómetros. Si el haz incide en la muestra sin que haya un movimiento relativo entre ambos, formándose las imágenes o diagramas por los electrones que atraviesan la muestra (electrones transmitidos, que pueden ser dispersados o no, como se observa en la Figura 1.3), se habla de

microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM). Hay que aclarar que, en el campo de la microscopía electrónica, se suele hablar de haz transmitido para hacer referencia, únicamente, al haz central o al formado por aquellos electrones que escapan de la red cristalina con una dirección igual a la de incidencia, mientras que se habla de haz difractado o dispersado para referirse a cualquier haz que no sea el transmitido, exceptuando a aquellos que hayan sido dispersados con un ángulo mayor de 90° , en cuyo caso, se estaría hablando de haces de electrones retrodispersados, de cuyo estudio no se encarga la microscopía TEM. En un microscopio electrónico de transmisión, las resoluciones que se alcanzan son mucho mayores que en un microscopio SEM debido a que los electrones se aceleran de una forma más pronunciada. De este modo, las técnicas TEM tienen un carácter local muy marcado, aunque, mediante estudios estadísticos, es posible realizar una caracterización más extensa de un material. Estos microscopios pueden tener detectores adicionales que recojan distintas señales producidas por la interacción electrón-muestra, proporcionando información complementaria. Existen microscopios TEM que tienen la posibilidad de concentrar el haz hasta formar sondas de tamaño nanométrico y además realizar barridos, por lo que se dice que se trabaja en modo de transmisión-barrido (*Scanning-Transmission Electron Microscopy*, STEM). Para la caracterización de las heteroestructuras estudiadas en esta tesis, se ha hecho uso de técnicas de microscopías TEM y STEM.

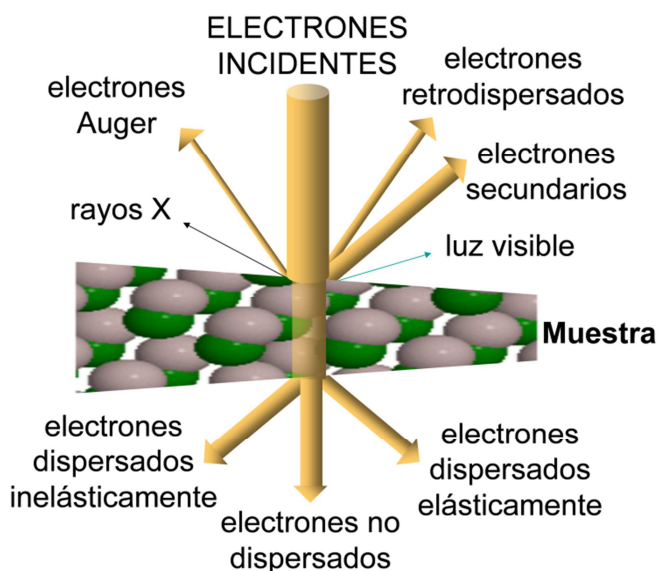


Figura 2.3. Señales resultantes de la interacción electrón-muestra.

Dependiendo del modo de emisión, hay dos tipos de fuentes o cañones de electrones acelerados en los microscopios TEM: (i) filamento termoiónico, genera un haz de electrones por calentamiento de un material, generalmente de wolframio (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6); y (ii) fuente de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG), suele consistir en un cono invertido de monocristal, frecuentemente también de W o LaB_6 , cuya punta, de tamaño menor que la micra, idealmente nanométrica, emite por arranque de electrones debido a la alta diferencia de potencial eléctrico aplicada. El filamento se encuentra dispuesto en la parte superior de una columna cilíndrica hueca donde se genera un ultra alto vacío (UHV) para que los electrones no interfieran con otras partículas o moléculas del medio y, por tanto, el haz no pierda coherencia debido a la dispersión de estos. La fuente FEG emite un haz de electrones mucho más brillante y coherente que la fuente termoiónica, y, por tanto, permite estudiar la muestra con mayor poder de resolución, aunque el coste económico es más elevado. El haz generado por el cañón se controla inicialmente mediante la aplicación de una baja tensión eléctrica en el llamado “cilindro Wehnelt”, que está dispuesto en la zona superior de la columna del microscopio, de tal forma que se logra que los electrones emitidos converjan y aproximen las direcciones de sus trayectorias. La energía con la que los electrones inciden en la muestra se controla mediante el ánodo situado en la fuente del haz electrónico (típicamente entre 80 y 400 kV; tomando, en microscopía SEM, los voltajes valores típicos entre 10 y 50 kV). Aunque, tradicionalmente, la forma más directa de aumentar la resolución de las imágenes obtenidas consistía en aumentar el voltaje de trabajo del TEM, actualmente hay una mayor tendencia a corregir las aberraciones ópticas, con lo que se está consiguiendo grandes resoluciones incluso a bajos voltajes.

Un microscopio TEM usa lentes electromagnéticas, esto es, bobinas que producen un campo magnético en su interior al ser atravesadas por una corriente eléctrica, y por cuyo centro pasa el haz electrónico, para dirigir el haz de electrones, de la misma forma que actúan las lentes de vidrio en un sistema que realice la microscopía mediante fotones en el rango espectral visible. Por tanto, la formación de la imagen se rige por los mismos principios de la óptica geométrica, aunque la circunstancia de usar lentes magnéticas implica grandes ventajas, como el hecho de poder variar cómodamente la distancia

focal, o de poder modificar el flujo del haz de electrones. Como contrapartida, las lentes magnéticas aún sufren, como se ha comentado, de aberraciones que impiden a los microscópios TEM alcanzar la resolución máxima, dada por la longitud de onda de los electrones emitidos. Estas limitaciones reciben nombres como la aberración esférica, principal limitación en la resolución en los microscopios TEM, y que introduce un desfase diferente en la onda asociada a electrones a distinta distancia del eje óptico, con lo que un punto en la muestra se traducirá como una circunferencia en la imagen; o la aberración cromática, que se debe al hecho de que, por imperfecciones del sistema, no todos los electrones del haz tendrán exactamente igual energía, esto es, igual longitud de onda asociada; y que se resuelve, en parte, usando fuentes de haces de electrones lo más coherentes posibles. De hecho, la resolución en un microscopio TEM, mientras no se indique otra cosa, se define como función de la aberración esférica (C_s) y la longitud de onda del electrón acelerado bajo el potencial de trabajo (por ejemplo, para 200 kV, $\lambda = 2,5$ pm), de la forma $R_{\text{Scherzer}} = 1,2\sqrt{C_s\lambda}$. Es lo que se denomina resolución de Scherzer, ya que indica también el valor óptimo de desenfoque en un microscopio para obtener correctamente una imagen, como concluyó Scherzer en 1949. En los últimos años, sin embargo, se ha avanzado mucho en el campo de la corrección de aberraciones en TEM, de modo que hoy en día se obtienen resoluciones por debajo del \AA strom en los conocidos como “microscopios corregidos de aberración”^[Bat12].

En general, un microscopio TEM tiene tres zonas, etapas o conjuntos de lentes electro-magnéticas*, mostradas en la Figura 2.4.

- Lentes condensadoras. Se encargan de formar un haz a partir de provocar que converjan los electrones emitidos por la fuente, de modo que éste sea lo más coherente e intenso posible, reduciendo al máximo su sección. Tras superar estas lentes, el haz incide sobre la superficie de una muestra, produciéndose alguno o varios de los efectos mostrados en la Figura 2.3. Si la muestra en la zona de incidencia es electrón-transparente, una parte del haz de electrones la atravesará y llegará a la siguiente etapa.

* No se mencionan aquí las posibles etapas correctoras de aberraciones, que, por otro lado, encarecen altamente el microscopio TEM.

- Lentes objetivo. Constituyen el sistema óptico a partir del cual se puede formar una imagen intermedia que puede ser una micrografía o un diagrama de difracción de electrones, dependiendo de que en función del campo aplicado por la lente se enfoque al nivel de un primer plano objetivo-imagen, el plano de la misma muestra, o el plano focal trasero de la lente objetivo, respectivamente.
- Lentes intermedias y proyectoras. Constituyen la última etapa del microscopio TEM. Se encargan mediante la aplicación de campos fijos de la ampliación/reducción de la imagen intermedia (o cambio de la longitud de cámara en los diagramas de difracción) y de que ésta quede enfocada en la zona inferior de la columna.

Estos resultados, en forma de micrografía o diagrama de difracción, se recogen finalmente en esta zona inferior de la columna, ya sea en una pantalla fluorescente, para la visualización directa; en una cámara CCD (*Charge-Couple Device*), para conseguir un registro en formato electrónico; o en placas fotográficas o electrónicas, para su posterior revelado y digitalización.

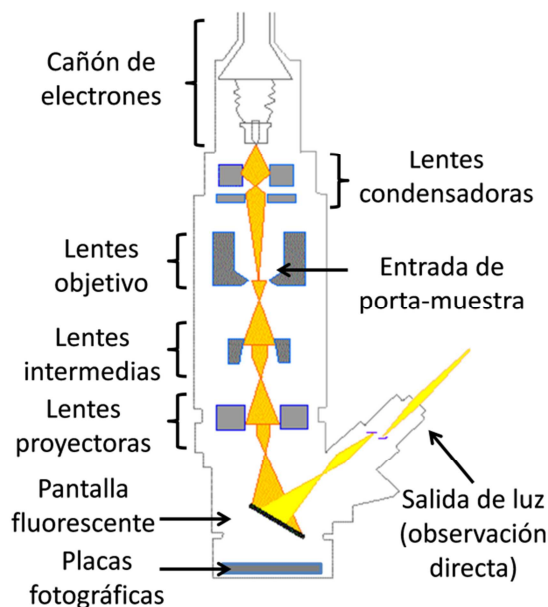


Figura 2.4. Esquema de microscopio TEM.

Los microscopios TEM usados para llevar a cabo la investigación recogida en la presente tesis se muestran en la Figura 2.5 y se encuentran localizados en las dependencias de los SCCYT-UCA (Puerto

Real, España), y del MPI-IS (Stuttgart-Alemania). Sus características son las siguientes:

- **JEOL 1200-EX:** Genera electrones por efecto termoiónico a partir de un filamento de W. Opera a 120 kV y se dedica al contraste de difracción y a la difracción de electrones. Cuenta con un goniómetro con rango de giro de $\pm 60^\circ$.
- **JEOL JEM 2011:** Al igual que el anterior, produce el haz de electrones por efecto termoiónico, pero usando un filamento de LaB₆. Trabaja a 200 kV. Se ha usado para realizar experimentos de contraste de difracción y TEM de alta resolución, estando su resolución nominal máxima en 0,23 nm. El rango de giro de su goniómetro es de $\pm 45^\circ$.
- **JEOL JEM 2010-FEG:** Este microscopio es la pieza de mayor valor de entre los TEM que se encuentran en la UCA. Usa una fuente de electrones de efecto campo proveniente de un filamento de LaB₆. Trabaja a 200 kV. Se ha usado para TEM de alta resolución y análisis composicional. Su resolución nominal máxima es de 0,19 nm. El rango de giro de su goniómetro es de $\pm 24^\circ$. Dispone de un espectrómetro para la pérdida de energía de electrones, un módulo STEM para la detección de campo oscuro a alto ángulo, y un módulo INCAPentaFET-x3 (actualmente reemplazado) con el que se puede realizar espectroscopía dispersiva de electrones en resolución de nanosonda.
- **Zeis-SESAM:** El microscopio SESAM (acrónimo de “microscopio sub-electronvoltio-sub-angstrom”) fue diseñado por miembros del grupo StEM del MPI-IS para obtener resoluciones en energía por debajo de 1 eV, y en espacio por debajo de 1 Å. Trabaja a 200kV con una fuente de electrones FEG tipo Schottky de W recubierto con ZrO₂. Gracias al uso de un monocromador tipo omega, un filtro de energía *MANDOLINE* [^{Ess08}], un suministro de corriente altamente estable y un sistema de estabilización mecánico de la columna para contrarrestar el indeseable movimiento relativo entre el haz de electrones y la muestra (“*drift*”). Con todo este conjunto se consigue una resolución espacial de 0,154 Å en modo TEM de alta resolución, mientras que se pueden obtener resoluciones en energía de 87 meV en espectroscopía TEM de energía filtrada [^{Koc06}]. El rango de giro de su goniómetro es de $\pm 30^\circ$.

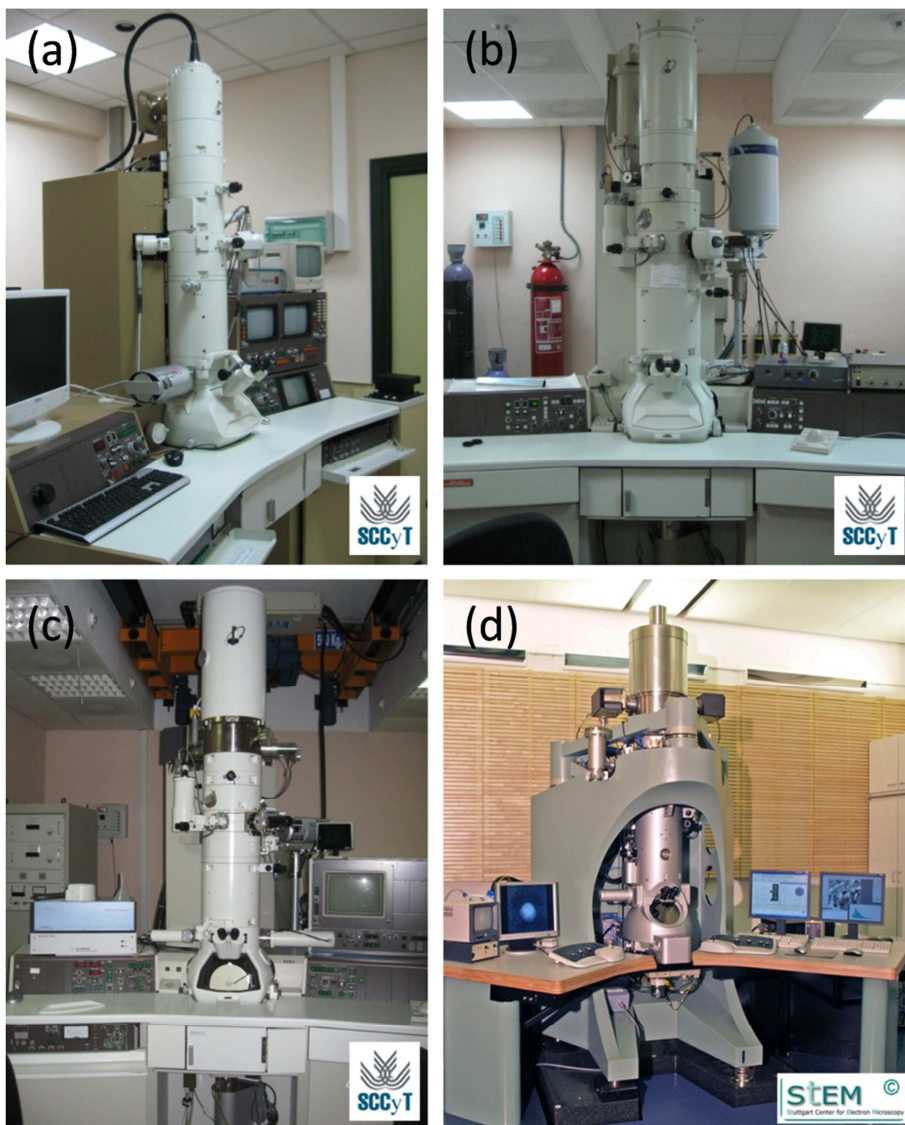


Figura 2.5. Fotografías de los microscopios TEM usados: JEOL 1200 EX (a), JEOL 2011 (b), JEOL 2010 FEG (c), y Zeiss-SESAM (d).

Tanto para el control no manual de los microscópios, como para el posterior tratamiento de la información obtenida, se usa el software “Gatan-DigitalMicrograph”. En el caso de tratamiento de la información obtenida, se usan la versión 3.11.0 y la licencia para el grupo de subprogramas englobados en el “Gatan Microscopy Suite 1.6.0”.

Para el registro de imágenes (micrografías) y diagramas de difracción, se cuenta, además de con las cámaras CCD* incorporadas a estos microscopios, con negativos fotográficos Kodak (*Kodak Electron Microscope Film 4489*) de 6,5 cm x 9 cm, que son posteriormente digitalizados con un escáner Nikon Film Super Cool-Scan 9000 ED con un rango dinámico (diferencia entre intensidades mínima y máxima registradas) de 8 bits y una resolución entre 600 y 2400 dpi (punto por pulgada). La razón del uso de estos negativos es que tienen una sensibilidad y resolución mayor que las cámaras CCD dispuestas en estos microscopios. También se han usado resultados de la digitalización de placas digitales multiuso DITABIS de 8,1 cm x 10 cm, escaneadas por una sonda de láser de tamaño modificable (entre 7,5 y 50 μm de tamaño) en un escáner *DITABIS MICRON EXTENDED*, que permite obtener imágenes de hasta muy alta resolución (equivalentes a 3387 dpi) con un rango dinámico de hasta 32 bits por píxel.

II.2.2. Preparación de muestras sólidas transparentes a los electrones acelerados.

Una parte inherente al estudio de una muestra sólida de un material mediante TEM es la preparación de la muestra para que los haces de electrones puedan transmitirse a través de ésta, lo que se conoce como electrón-transparencia. Esta situación, que depende tanto de la energía del haz de electrones como del tipo de material observado, se produce cuando el espesor de la muestra en la dirección de propagación del haz electrónico se hace comparable al recorrido libre medio de los electrones en el vacío para el potencial con que se aceleran dentro del microscopio. Existen muchas metodologías para lograr la electrón-transparencia, dependiendo de la naturaleza de las muestras a preparar (biológicas, poliméricas, partículas en suspensión, monocristales, policristales, amorfos...) ^[Mad97]. Hay que tener en cuenta, en cualquier caso, que, a pesar de que no es necesario el uso de grandes cantidades de material para poder realizar su caracterización por TEM, la obtención de muestras electrón-transparentes es siempre un proceso destructivo. Las técnicas de preparación de muestras que se describen en la tesis han sido ideadas y adaptadas para su aplicación en materiales cristalinos semiconductores con sustratos de dureza alta (zafiro y SiC) y media

* El uso de la CCD no es adecuado para el registro de diagramas de difracción, ya que la alta intensidad del haz de electrones transmitido puede dañar de forma permanente los detectores de esta cámara.

(Si), aunque estas técnicas también se pueden adaptar al caso de otros sustratos de menor dureza, como InP o GaAs. Para estos materiales, y usando energías del haz de electrones entre 120 y 200 keV, la electrón-transparencia se logra, aproximadamente, para espesores de muestra por debajo de 200 nm.

Las muestras de monocristales semiconductores han sido preparadas en disposiciones de tipo sección transversal (*Cross-Section*, XTEM) y visión planar (*Planar-View*, PVTEM) mediante métodos basados en bombardeo con iones Ar^+ focalizados (*ion milling*), tras varios procesos previos de desbaste mecánico, hasta conseguir un orificio en la muestra de modo que los bordes de este orificio (llamados “playa”) se hacen lo suficientemente delgados como para poder ser atravesados por los electrones. Éste proceso de preparación de muestras es muy laborioso y delicado, así como de larga duración, de modo que constituye una parte importante del estudio completo por TEM de materiales sólidos cristalinos. Además, es habitual tener que adaptar los procedimientos generales de preparación a las peculiaridades concretas del material, antes de poder alcanzar un porcentaje de éxito elevado en la preparación de muestras. Es de destacar que, en el caso de tener sustratos de alta dureza y fragilidad, el tiempo de preparación de muestras se puede llegar a triplicar (empleándose hasta más de 24 horas por muestra), lo que encarece y ralentiza considerablemente dicho proceso.

La preparación de muestras XTEM tiene como objeto poder observar la red cristalina proyectada en la dirección paralela al plano de crecimiento, lo que, en caso de materiales hexagonales crecidos en el plano (0001), permite obtener un registro en el espacio directo o recíproco de los dos parámetros reticulares de la celda unidad, así como la observación de los defectos extendidos, contenidos en un corte transversal de la(s) capa(s), además de su composición y su uniformidad. La preparación PVTEM, sin embargo, sirve para proyectar el haz de electrones en la dirección de crecimiento; en el caso de muestras hexagonales polares, esto es [0001] paralela al eje c , sólo permitiría medir la constante a , aunque es ideal para el estudio complementario de los mismos defectos estructurales y composicionales desde otras orientaciones, la perpendicular o próximas a éstas, y de sus cantidades presentes, es decir, densidades en superficie.

En el caso de la disposición XTEM, a diferencia de la PVTEM, se requieren pasos previos de preparación. Inicialmente, se cortan dos fragmentos rectangulares (listones o laminas) de la muestra de material a estudiar, de forma que el lado más largo de la lamela sea perpendicular a la dirección coincidente con el eje de zona $[11\bar{2}0]$ ^{*} de las capas III-N bajo estudio [†]. Este corte se lleva a cabo mediante (i) el método de clivado mecánico, o (ii) el uso de cortadoras mecánicas de hilo recubierto de partículas de diamante (*Diamond Wire Saw Mod. 3242, Well Diamond Saws, Inc.*), o de hoja cortadora con borde que poseen partículas de diamante (*Microsaw modelo MS3*). El siguiente paso consiste en preparar trozos o laminas de material, cortando hasta seis fragmentos similares a los dos listones de la muestra, pero de una oblea de silicio, que actuarán como soporte exterior y material de sacrificio y protección en la fase de lijado. Las superficies de interés (caras más cercanas a la zona de estudio, la heteroestructura III-N) de los listones de la muestra se pegarán una contra la otra, con un pegamento epoxi; y a ambos lados se colocarán también pegadas las demás laminas de soporte de silicio, de tal forma que se obtiene una estructura multilaminada, llamándose el conjunto “balsa” por su aspecto similar a una balsa construida con listones de madera. Esta estructura se coloca en una mordaza para conseguir un mayor empaquetamiento del bloque gracias a una presión uniaxial perpendicular a las superficies de interés. Más tarde, el bloque se calienta para conseguir el curado más efectivo del pegamento. En el caso de muestras con sustrato transparente a la luz (como zafiro o SiC), la introducción, entre las caras de interés, de un listón delgado (de 50 μm) de silicio facilita la orientación de la muestra dentro del microscopio TEM y permite estimar el espesor de la preparación mecánica de la muestra, al binocular o microscopio óptico, ya que cuando el espesor de la zona central de dicha preparación es inferior a 25 μm , el silicio adquiere un tono rojizo. No obstante, esta práctica (la introducción del listón delgado de silicio entre los listones de interés) se abandonó para muchas muestras, dado que la diferencia de dureza entre sustratos como zafiro o carburo de silicio respecto al silicio

^{*} Esta es una condición necesaria en muestras hexagonales crecidas en el plano (0001) en el caso de querer estudiar ciertas características de la estructura, tales como orientaciones de la epitaxia, imágenes de alta resolución, dislocaciones de propagación, etc.

[†] En caso de desconocerse las direcciones basales de la heteroestructura sobre la oblea, se pueden cortar los fragmentos de forma perpendicular, de modo que siempre será posible que al menos uno de los trozos quede orientado cerca del eje de zona deseado, dirección de visualización que se termina de rectificar mediante el uso de portamuestras TEM de doble inclinación.

eleva mucho el riesgo de producción de fracturas y grietas en el bloque de la balsa a medida que ésta es más delgada, lo que aumenta demasiado el índice de fracaso durante la preparación, con el consiguiente malgasto de tiempo y dinero. Con o sin listón central de Si, la mayoría de las muestras XTEM (M1 a M12) se preparó por este método tradicional, por lo que se prosigue con su descripción.

La balsa se dispone en un utensilio especial (*Disc Grinder, GatanTM: modelo 623*), que hace las veces de soporte y controlador de espesores, para su lijado y pulido. Se usan lijas de partículas soportadas de SiC, de tamaño entre 50 y 15 μm , hasta adelgazar la muestra hasta un espesor aproximado de 500 μm , puliéndose la cara lijada en paños rotatorios de microfibra con distintas suspensiones de partículas de diamante de entre 15 y 1 μm , hasta obtener apariencia especular. En ese momento, se obtienen cilindros de 3 mm de diámetro (que coinciden con el tamaño de los pocillos de los portamuestras para microscopios TEM) de dicha muestra usando una cortadora ultrasónica (*Ultrasonic Disc Cutter, GatanTM: modelo 601*), lo que, por otra parte, es el primer paso para una preparación PVTEM de la muestra*. La cara sin pulir del cilindro se continúa lijando hasta un espesor de entre 50 y 75 μm . El siguiente paso de este desbastado está automatizado, y consiste en realizar un adelgazamiento cóncavo a la superficie sin pulir en un equipo dotado de pequeñas muelas rotatorias de disco que actúan a la vez que la balsa (XTEM) o plancha (PVTEM) delgada está rotando (*Dimple Grinder, GatanTM: modelo 656*), hasta que el espesor final de la muestra en la zona central del hueco semiesférico que se forma no sea mayor de 15 μm . Mediante un disco de paño, el mismo equipo mecánico realiza entonces el pulido de la cavidad. Finalmente, a pesar de ser muestras autosoportadas, para dotar al conjunto de mayor rigidez, se pega una rejilla (*grid*) en forma de anilla de cobre o molibdeno (de 3 mm de diámetro exterior y distinto diámetro interior, dependiendo del tipo de preparación) que deja descubierta la zona central de la muestra.

Cuando la cantidad de muestra disponible para el estudio es escasa, conviene hacer modificaciones en la preparación, de modo que se aproveche al máximo el volumen del material disponible aunque esto suponga aumentar en más lo laborioso y caro del procedimiento.

* A partir de aquí, todos los pasos de la preparación son también aplicables a PVTEM, en la que siempre hay que mantener la cara activa protegida.

Siguiendo el proceso explicado para la preparación de balsas, de cada fragmento rectangular (de área 1 mm x 8 mm) de muestra, se obtienen dos cilindros de 3 mm para su observación en el microscopio, por lo que es alto el riesgo de perder la muestra fabricada en el proceso de preparación. Por ello, en lugar de este proceso de preparación de balsas, para las muestras M13 a M16, se recurre al uso de rejillas especiales de titanio (de 300 μm de espesor), a las que se adaptan directamente cortes o secciones delgados (en torno a 500 μm de espesor) de la muestra, antes de aplicar el proceso de desbaste mecánico. Para ello, se pegan entre sí los dos fragmentos de muestra, y el conjunto se corta transversalmente a la intercara*, mediante una hoja cortadora con borde con partículas de diamante (*Microsaw modelo MS3*). De este modo, se pueden conseguir hasta diez preparaciones a partir de cada fragmento o pareja de fragmentos rectangulares de muestra. Cada corte de esta preparación de la muestra se dispone dentro de un hueco central de la rejilla, y dada la superplasticidad del titanio, se deforma la rejilla mediante unas herramientas especiales para que el conjunto adquiera cierta consistencia; finalmente, dicho conjunto se embute en un pegamento que cura a 160°C. El resto del proceso se realizó de modo similar al ya descrito (teniendo en cuenta que el lijado y pulido ha de realizarse sin eliminar más de 200 μm desde que las caras de la rejilla de titanio quedan descubiertas de pegamento), aunque para muestras de sustrato de dureza intermedia, es posible lograr llevar a cabo el resto del proceso en tiempos cortos de forma automatizada (mediante un sistema de pulido semiautomático tal como *Micropol, Technoorg-Linda, Inc.*).

En general, es posible obtener preparaciones XTEM y PVTEM para heteroestructuras III-N hexagonales sobre sustratos duros usando un desbaste mecánico tradicional, como el descrito. No obstante, de forma alternativa, se pueden preparar muestras TEM mediante un desbaste mecánico en disposición de cuña, conocido como “método del trípode”^[Liu93], en el que no se realiza la preparación de balsas, ni se hace uso del adelgazamiento por *Dimple-grinding*. Consiste en adaptar la muestra a una plataforma con tres pilares cuyas alturas se modifican mediante manipuladores con control a nivel micrómetros, a

* Por tanto, si se sigue esta modificación de la preparación tradicional, el corte o clivado inicial de los fragmentos de la muestra ha de hacerse, cuando sea necesario, en la dirección perpendicular a la $[11\bar{2}0]$, esto es, la $[01\bar{1}0]$.

la vez que se va realizando el lijado de la muestra aplicando una presión distinta dependiendo de la posición del conjunto, hasta llegar a un espesor mínimo de muestra de entre 1 y 0,5 μm antes de pasar al adelgazamiento iónico. Este método, de hecho, es común para los materiales bajo estudio, con sustratos de alta dureza, ya que garantiza que el proceso de preparación de la muestra no introducirá defectos estructurales en la misma debido a tensiones producidas por el propio proceso, y tiene la ventaja de poder obtener playas de espesor uniforme, aunque no son tan amplias como las logradas mediante el método tradicional. Para la obtención de mapas de tensiones, como se muestra en el capítulo 6, se prepararon siete muestras en XTEM por este método.

En la Tabla 2.2 se recogen los tipos de preparaciones que se han llevado a cabo para las muestras estudiadas. Además, varias muestras, para la disposición XTEM, fueron preparadas por métodos de desbaste mecánico distinto: tradicional, trípode, o tradicional modificado para el uso de rejillas de titanio. Aunque se han utilizado un conjunto de cerca de 30 preparaciones, se estima que hubo un número similar de fracasos en preparaciones que se encontraban a distintos niveles de avance; incluso, muchas de estas muestras se rompieron tras su preparación (ya que los procesos de introducir o retirar la muestra de los portamuestras de los distintos microscopios, o someter a zonas muy delgadas de la muestra a haces de electrones de alta intensidad también pueden dañar la muestra hasta dejarla inutilizable), siendo necesario, en varias ocasiones, repetir el proceso de preparación. En la Figura 2.6 se presentan los aspectos finales que tienen estas preparaciones por el método tradicional (Figura 2.6 (a)-(d)), por el método del trípode (Figura 2.6 (e)) y por el método tradicional mediante el uso de rejillas de titanio (Figura 2.6 (f)). En dicha Figura se distinguen los listones de sustratos transparentes (como es el caso del zafiro, o el SiC...), de aquellos con sustratos o formados únicamente por silicio. También se puede apreciar el brillo rojizo del silicio que indica que el espesor de 25 μm , como se explicó anteriormente, especialmente en la Figura 2.6 (d), que es la misma preparación que se muestra en la Figura 2.6 (c), pero usando luz transmitida, en lugar de reflejada, para su observación.

Tras el adelgazamiento mecánico, independientemente del método elegido, la muestra se introduce en un adelgazador iónico, donde dos haces rasantes de Ar^+ se enfocan sobre la zona más delgada de la

muestra (en el caso de XTEM, inciden perpendicularmente a las intercaras de la balsa y por las dos caras de la preparación, mientras que en la PVTEM la incidencia se produce uniformemente y sólo sobre la cara posterior a la superficie activa no desbastada), hasta que se produce un orificio, idealmente, mucho menor de 1 mm de diámetro, en torno al cual la muestra presenta playas electrón-transparente.

Tabla 2.2. Preparaciones de las distintas muestras en la tesis.

Método	XTEM	PVTEM
Tradicional	M1 a M12	M1, M2, M3, M13, M14, M15, M16
Trípode	M3, M6, M8 a M12	-
Tradicional-modificado	M13, M14, M15, M16	-

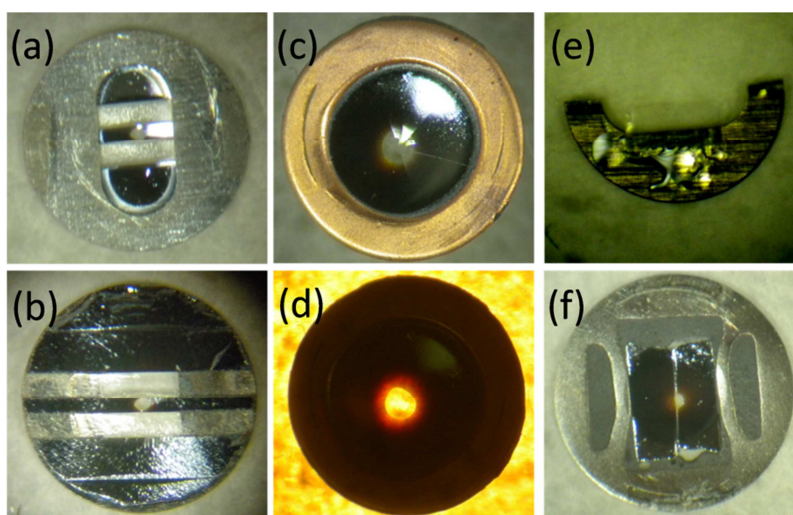


Figura 2.6. Preparaciones XTEM y PVTEM para las muestras M5, anverso (a) y reverso (b); M15, vista con luz reflejada (c) y transmitida(d); M12, pegada a media rejilla (e); y M14, con rejilla de titanio (f).

Para muestras con sustrato de alta dureza, se usan PIPS (*Precision Ion Polishing System*, PIPS-Gatan modelo 691) a un voltaje entre 1 y 4 kV y una inclinación de los cañones, con respecto al plano de la muestra, de 4,5° hasta producir el orificio, momento en el que se ataca suavemente la muestra preparada para aumentar el tamaño y uniformidad de la playa obtenida, lo que se puede hacer bien reduciendo las condiciones de ataque, bien usando adelgazadores iónicos diseñados para ataques menos agresivos (Fischione-Ion Mill,

modelo 1010 o *Low-Voltage PIPS*), a 1 kV y 15°, que son usados también para muestras de substrato de baja dureza, como el silicio.

II.2.3. Modo imagen: Convencional (CTEM) y Alta Resolución (HRTEM).

Mediante el uso de las aperturas de objetivo (diafragmas con distintos tamaños colocados cercanos y tras la lente objetivo), y visualizando el diagrama de difracción de un cristal, se pueden seleccionar uno o varios haces de interés, el transmitido y/o los difractados, dando lugar a diferentes modos de formación de imágenes. La microscopía TEM convencional (*Conventional TEM*, CTEM) hace referencia a la microscopía realizada en modo imagen cuando se trabaja en la modalidad de contraste de difracción (*Diffraction Contrast*, DC), en la que una vez obtenido el diagrama de difracción en la pantalla, se selecciona únicamente uno o varios de los haces difractados asociados a las mismas familias de planos cristalográficos, para formar, al alternar al modo imagen, unas micrografías que suelen contener información sobre las imperfecciones de estructura o composición de un cristal bajo estudio.

La formación de imágenes CTEM está basada en su mayor parte en procesos de dispersión elástica de Bragg, por lo que la distribución de intensidades es coherente y altamente dependiente de parámetros como el espesor de la muestra, la aberración de las lentes del microscopio, o el desenfoque^[Kri97].

Para obtener un contraste nítido en las imágenes de DC, en muchas ocasiones es necesario girar la muestra hasta obtener la “condición de dos haces” (*2-Beams*, 2B), en la que sólo uno de los haces difractados, correspondiente a una familia de planos concreta del cristal que se quiere analizar, es intenso (el otro haz intenso es el transmitido). A veces se rota la muestra de forma que se excitan, además del transmitido, toda una línea de reflexiones* asociadas a la misma familia de planos $n(hkl)$; a esta disposición de haces dispersados se llama “de fila sistemática”. Las imágenes formadas con el cristal en dicha orientación se denominan micrografías DC-2B-TEM. Esta técnica

* En el contexto de la microscopía TEM, es tradición emplear “reflexión” para denominar a los picos del diagrama de difracción de electrones asociados a las familias de planos atómicos (según el sentido clásico de difracción de Bragg) e, igualmente, a cada uno de los picos en el diagrama de difracción de rayos X de un cristal.

es ampliamente empleada para visualizar e identificar varios tipos de defectos cristalinos, y fundamentalmente, en el contexto de esta tesis, dislocaciones de propagación, muy habituales en compuestos y aleaciones III-N. Una vez establecidas estas condiciones, si se selecciona, mediante una de las aperturas de objetivo, solamente el haz transmitido, se habla de condición de campo brillante (*Brighth Field*, BF), donde se formarán imágenes con fondos claros y otros matices oscuros correspondientes a detalles de la estructura no ordenada. Por el contrario, si se selecciona uno de los haces difractados (en orientación de dos haces), se obtiene la condición de campo oscuro (*Dark Field*, DF), que ofrecen contrastes invertidos aunque en muchas ocasiones discrimina mejor las imperfecciones que aparecen claras respecto a un fondo oscuro. Una subtécnica del modo DF es la condición de haces débiles (*Weak Beam*, WB), que consiste en formar la imagen a partir de una reflexión simétrica a aquella correspondiente a los planos que se quieren observar, combinando un modo de operación en el que se inclina el haz de electrones con respecto al eje de la columna del microscopio. La técnica de WB es muy útil para la observación con mayor sensibilidad de defectos en el cristal, ya que las imágenes DF obtenidas de este modo están asociadas a reflexiones más lejanas de la transmitida, lo que permite precisar la textura de los contrastes de imperfecciones porque se garantiza más la ausencia de contrastes del cristal perfecto (fondo más oscuro, si cabe).

Mediante TEM en modo imagen, por otra parte, es posible observar la estructura de columnas atómicas del material bajo estudio. Para ello, se debe procurar que ocurra un contraste de fase (*Phase Contrast*, PC), y esto permite obtener imágenes TEM de alta resolución (*High Resolution TEM*, HRTEM). Este modo de trabajo consiste en orientar el cristal a lo largo de un eje de zona de bajo índice (*"low index"*) dado, perpendicular a un plano de alta densidad atómica, como, por ejemplo, las direcciones $[11\bar{2}0]$, $[01\bar{1}0]$ y $[0001]$, que permiten visualizar de manera más nítida las filas y planos de átomos para los nitruros estudiados, por lo que planos con índices más altos no son resolubles por microscopia, ya que tienen espaciados asociados muy bajos. Al seleccionar, mediante aquella apertura de objetivo de diámetro adecuado, las reflexiones central (haz transmitido) y primeras vecinas, la interferencia de sus fases se traduce en contrastes con variaciones de intensidad en la imagen formada. De este modo, se

pueden visualizar los potenciales electrónicos asociados a columnas atómicas individuales de cada monocristal orientado en un eje de zona, es decir, con sus planos de mayor densidad atómica perpendicular al haz electrónico incidente, obteniéndose así información estructural a nivel atómico.

No obstante, la obtención e interpretación de las micrografías HRTEM deben realizarse cuidadosamente, ya que son muchos los factores que pueden afectar en la formación de la imagen en esta técnica (pequeños cambios de espesor, orientación, desenfoque o distintos posibles astigmatismos introducidos por las lentes), los cuales pueden modificar las distancias e intensidades presentes en la imagen.

II.2.4. Modo difracción: Diagramas de difracción de electrones de área seleccionada (SAED).

El modo de difracción es la configuración resultante de ajustar el sistema de lentes, de tal forma que el plano focal anterior de la lente objetivo sirva de plano objeto para las lentes intermedias, lo que hace que, en la pantalla de visualización, se proyecte la difracción correspondiente a la estructura cristalina de la muestra, que, en condiciones de difracción de Fraunhofer, no es otra cosa que la transformada de Fourier, en el espacio de las fases o vectores de onda, de la red de la imagen correspondiente. En un plano bidimensional, aquello que se obtendrá en la pantalla, tras un enfoque adecuado, será un diagrama de difracción. Estos diagramas consisten en la proyección de una serie de haces difractados, o reflexiones, emergentes del cristal de acuerdo a la ley de Bragg, con una distribución y distancias al haz transmitido central característicos de la estructura cristalina del material estudiado y la orientación empleada. Además, si en modo imagen se selecciona una región específica de la muestra bajo estudio con una apertura circular dispuesta al nivel del plano imagen de la lente objetivo, se conseguirá, al pasar al modo de difracción, un diagrama de difracción de área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED), que contiene sólo información referida a esta región seleccionada de la muestra.

El análisis e interpretación de los diagramas de difracción de electrones revela una gran cantidad de información sobre el cristal estudiado, como la simetría cristalina, los parámetros reticulares de la celda unidad, o la identificación de fases. También, las relaciones de

orientación entre distintas capas y fases (direcciones de crecimiento o coherencia de intercaras), o la identificación de determinados tipo de defectos estructurales que provocan la aparición de puntos adicionales a los esperados en el diagrama. Todos los SAEDs presentados en esta memoria de tesis fueron tomados a una longitud de cámara de 80 cm.

II.2.5. Mapas de deformación. Holografía de campo oscuro en eje.

El estado de deformación en una estructura cristalina heteroepitaxial, como la de los GaN-HEMTs, puede influir en los defectos estructurales y de composición que desarrolle, así como en el valor de *bandgap*, y, por lo tanto, en su rendimiento electrónico. Por ello, es fundamental disponer de herramientas para la caracterización de estas deformaciones. Una forma de cuantificar deformaciones a nivel macro o microscópico en capas III-N consiste en medir los parámetros reticulares mediante difracción de rayos X o de electrones, y sustentarse en la aplicación de la teoría elástica a las medidas composicionales y estructurales de la heteroestructura (como se hace en capítulos siguientes). Sin embargo, existen también métodos populares y exclusivos de la microscopía TEM para la obtención de mapas de deformaciones a niveles más locales (nanométricos), normalmente, sustentados en el procesado de imágenes HRTEM, mediante la aplicación de algoritmos basados en la detección de picos de intensidad en el espacio real (como el caso de “*Peak Finding*”^[Bie93,Bay94], o “*Peak Pairs*”^[Gal07]), o en el espacio de Fourier (como el “*Geometrical Phase Analysis*”^[Hyt98]).

No obstante, las imágenes de HRTEM se obtienen de las zonas de menor espesor de la preparación TEM, en las que podría ocurrir que la deformación de la celda unidad se encuentre relajada parcialmente, debido a la falta de un volumen de material sustrato suficiente como para influir en el estado de relajación de la capa bajo estudio. Además, la alta intensidad del haz electrónico en modo HRTEM podría ocasionar modificaciones en la estructura o generación de daños tales como amorfización de la muestra, efectos que en ocasiones han sido evidenciados en estudios de TEM de aleaciones III-N, especialmente para altos contenidos de In^[Hum07]. En estos casos, la holografía de campo oscuro fuera de eje (*Dark-Field Off-Axis Holography*, DOAH)^[Hyt08], demuestra ser una buena alternativa para obtener mapas

de deformación. Para esta técnica, es suficiente tomar imágenes a relativamente bajo aumento en condición de DF, lo que, además, da lugar a mapas de deformaciones de grandes regiones de observación (de tamaños micrométricos) respecto a los mapas obtenidos a partir de imágenes de HRTEM. Básicamente, el método DOAH consiste en obtener, a partir de un haz electrónico difractado, las franjas de interferencia de ondas parciales (esto es, aquéllas difractadas por distintos planos atómicos) tras atravesar tanto una zona deformada como otra no deformada del material. Esto significa, por tanto, que se necesita una referencia: la onda saliente de una región sin deformar en el material.

Por otro lado, la holografía de campo oscuro en eje (*Dark-Field Inline Holography*, DIH), recientemente aplicada con éxito en dispositivos basados en GaN^[Koc10,Son13], permite realizar mapas de deformación a bajo aumento y sin necesidad del uso de esta referencia no deformada, a partir de la reconstrucción, mediante series focales, de la función de onda saliente de determinados haces difractados. Los mapas de deformación obtenidos por DIH pueden llegar a tener una resolución menor que 1 nm, aunque es necesario el uso de un filtro de energía durante la adquisición de las series focales. En el contexto de esta tesis, se realizaron experimentos de DIH, lo que requirió el uso del microscopio Zeiss-SESAM del MPI de Stuttgart. Además, para llevar a cabo el procesado y análisis DIH, fue necesario el uso del *plugin* * FRWRTTools^[Ulm12] para el software DigitalMicrograph.

Esta holografía requiere de preparaciones de muestra en que se obtengan zonas relativamente grandes en las que el espesor de la muestra sea homogéneo (no siendo, por otra parte, necesario un espesor tan bajo como el que se necesitaría para lograr la formación de contraste suficiente en imágenes de HRTEM). Con este propósito, se ha aplicado el método del trípode para la preparación XTEM de las muestras M3, M6, M8 a M12 (como se recoge en la Tabla 2.2). Para comprobar que el espesor de la preparación es homogéneo, se realizaron mapas de espesor generados mediante el procesamiento de imágenes TEM filtradas en energía. Un método simple y rápido, si se dispone de un filtro de energía que elimine las dispersiones inelásticas,

* El software DigitalMicrograph permite la programación del control del microscopio TEM y del tratamiento de imágenes mediante conjuntos de comandos englobados en "guiones" (*scripts*). Los conjuntos de *scripts* que realizan funciones útiles en una misma técnica o método TEM, se agrupan en "herramientas" o *plugins*. El entorno de programación del DigitalMicrograph es el más usado para TEM.

consiste en dividir la información digital de cada píxel de una imagen sin filtrar por la de la imagen obtenida tras introducir el filtro. Se obtiene así una tercera imagen cuya intensidad indica, en unidades proporcionales al recorrido libre medio de los electrones, el espesor de muestra atravesado por los mismos. Este recorrido libre medio depende tanto del material como de los parámetros de operación del microscopio, por lo que es necesario conocer los mismos en cada experimento, en caso de querer conocer el valor, en nanómetros, del espesor de la preparación^[Mal88] (para lo que se pueden usar, también, *scripts* diseñados para el software *Digital Micrograph*^[Mit06]).

II.2.6. Análisis composicional mediante microscopía electrónica de barrido en transmisión (STEM).

Algunas señales resultantes de la interacción electrón-muestra contienen también información acerca de la naturaleza química del material que se está estudiando, y de la homogeneidad de las composiciones de sus fases a distintas escalas. Cuando se recogen y analizan estas señales ya sean transmitidas o retrodispersadas, se pueden obtener datos muy valiosos sobre la composición de la muestra. Es todavía más ventajoso el hecho de utilizar una nanosonda para este tipo de experimentos, algo que se consigue en modo STEM, por la mejora en la discriminación de características a nivel más local que esto conlleva. A continuación, se presentan una serie de técnicas de TEM aplicadas en el contexto de la presente tesis, que aunque no son exclusivas de haberse aplicado en modo STEM, es así como se utilizaron en los experimentos realizados.

II.2.6.1. Micrografías con detección anular de electrones de alto ángulo en modo campo oscuro (HAADF).

En la microscopía STEM, la imagen se obtiene, no por la incidencia de un frente de ondas plano sobre la muestra (como ocurre en imágenes TEM), sino a partir de un haz de electrones convergente, que forma una sonda de tamaño variable con la que se barre la superficie de dicha muestra. Los electrones elásticamente dispersados a alto ángulo (entre 50 y 200 mrad) se pueden recoger en un detector con forma de anillo bajo la muestra, en la columna del microscopio. Este detector es la base de la técnica de formación de imágenes

denominada “detección anular de electrones de alto ángulo en modo de campo oscuro” (*High-Angle Annular Dark-Field*, HAADF).

Cuando el diámetro interno del detector es suficientemente grande, se elimina la mayor parte de la difracción coherente, de modo que el contraste en la intensidad de la imagen formada tiene una dependencia aproximadamente cuadrática con el número atómico promedio del material atravesado por los electrones ($\sim Z^2$)^[Pen90,Nel99], por lo que, a partir de las imágenes HAADF, se puede extraer información estructural^[Rob12] y, cualitativamente, información acerca de la distribución composicional (peso atómico o molecular) en la muestra. No obstante, hay que ser precavido a la hora de sacar conclusiones acerca de la composición a partir de este tipo de imágenes, ya que el contraste no aumenta sólo debido a la diferencia de peso atómico, sino también debido a cambios de espesor y de tensiones. Así, extraer información cuantitativa a partir de imágenes HAADF es un proceso complicado, que requiere de la comparación de imágenes experimentales y simuladas^[Yam00,Gri12].

Las imágenes HAADF de las muestras estudiadas se obtuvieron en el microscopio JEOL 2010-FEG, usando una sonda STEM de 1 nm (radio de convergencia del haz en el plano de la muestra), y con una longitud de cámara de 80 mm (la longitud de cámara, de hecho, es otra forma de medir el ángulo de dispersión de los electrones, y que, como se ha comentado, debe estar entre 50 y 200 mrad para obtenerse señal HAADF, lo que, en el microscopio JEOL 2010-FEG usado corresponde a un entorno de los 80 mm). La muestra se orienta con una ligera inclinación respecto al eje de zona con objeto de evitar el efecto de *channeling*. Dicho efecto se puede producir, al adquirir imágenes de HAADF, cuando la muestra cristalina está orientada perfectamente en eje de zona, de forma que los electrones de la sonda STEM viajan entre las columnas atómicas del cristal, lo que produciría un enorme aumento de las incidencias del haz de electrones sobre átomos en la superficie posterior de la muestra, con el consiguiente incremento de la visibilidad de los átomos en dicha superficie^[Loa88]. Este fenómeno afecta gravemente al contraste de la imagen HAADF, haciendo que la intensidad de la misma deje de depender del número atómico de la manera conocida, incluso puede dar lugar a que elementos más ligeros originen mayores valores de intensidad que otros más pesados^[Har09,Liu11].

II.2.6.2. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX-S o, simplemente, EDX) proporciona información cuantitativa de la composición química de la muestra, gracias a la detección de los rayos X característicos emitidos tras la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones cercanos al nivel fundamental de los átomos que constituyen la muestra, que adquieren suficiente energía como para promocionar a estados de la banda de conducción, mientras que los estados que dejan vacantes son ocupados por otros electrones atómicos, que emitirán un cuanto de energía característico de la distancia entre bandas energéticas del elemento atómico al que estén ligado, en forma de fotones en la frecuencia de los rayos X^[Gol97].

Cada fotón de rayos X incidente en el volumen activo del detector EDX (que suele consistir en una unión p-i-n de Si dopado con Li o Ge, situado por encima del nivel de la muestra en la columna del TEM) genera una cantidad de pares electrón-hueco dependiendo de la energía del fotón. Esto se traduce en un pulso eléctrico, que se interpreta como una cuenta, a la que se le asigna un valor de energía, proporcional a la energía del fotón incidente, en analizador multicanal que forma el espectro EDX. El proceso de medida de estos fotones es muy rápido (en torno a 10000 cuentas por segundo), por lo que estos detectores pueden diferenciar entre los fotones emitidos de forma continua.

A partir de los espectros de EDX, es posible hacer medidas cuantitativas de composiciones químicas mediante la técnica de Cliff-Lorimer, basada en la comparación de intensidades relativas de picos asociados a los elementos presentes^[Cli75], lo que hace del EDX una técnica relativamente sencilla, directa y de fácil interpretación, aunque, como contrapartida, su resolución espacial es a veces limitada, y no es efectiva para detectar elementos de bajo número atómico, como el nitrógeno o el oxígeno. Los espectros de EDX recopilados en el marco de esta tesis se obtuvieron en combinación con el modo STEM, lo que da una gran ventaja de resolución espacial. Aunque las sondas STEM pueden tener un tamaño mínimo de 1 nm, al objeto de tener un número suficiente de cuentas, la mayoría de espectros se recopilaron del barrido de regiones cuadradas de hasta 5

nm x 5 nm. Además, con la intención de tener la máxima significación estadística, en las medidas de composiciones de capas de aleaciones III-N, se realizaron, para zonas suficientemente distantes entre sí, un número elevado de medidas (10 o más), algo que ha garantizado poder determinar las composiciones mediante esta técnica con un alto grado de fiabilidad. El error máximo para cada una de las estimaciones de la cantidad porcentual de átomos en esta técnica en TEM es del 1,5%, para la modalidad “standard-less” que usa coeficientes de Cliff-Lorimer genéricos tomados de la biblioteca del propio software que realiza los cálculos de composición química. No obstante, se ha comprobado en varias medidas de muestras homogéneas de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ que la desviación estándar está por debajo del 0,5% entre decenas de medidas. Para la obtención y tratamiento de los espectros de EDX, se ha usado el programa informático *Oxford-INCAEnergy*. Para la representación de los espectros obtenidos, se utilizó el programa OriginPro (versión 8).

II.2.6.3. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS).

La técnica de TEM de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*, EELS) estudia la energía cedida por los electrones acelerados en colisiones inelásticas al atravesar la muestra^[Ege96]. Dependiendo de la energía perdida en este proceso, respecto a la energía original, los electrones son separados, deflectados y focalizados por una serie de dipolos y cuadrupolos magnéticos, para ser posteriormente recogidos en una cámara CCD, obteniéndose un espectro donde se distinguen tres zonas características:

- Pico de pérdidas nulas (*Zero Loss Peak*, ZLP), hasta las pocas unidades de eV. Corresponde a los electrones elásticamente dispersados, esto es, los mismos que dan lugar a las imágenes y diagramas de difracción en TEM, por lo que no es posible obtener estos espectros al mismo tiempo que se realiza la caracterización estructural. De la anchura del ZLP, se puede extraer el espesor de la preparación TEM.
- Zona de bajas pérdidas de energía (*Low-Loss*), desde el final del ZLP hasta unas pocas decenas de eV. De esta zona del espectro, se obtiene información óptica (*bandgap*), de la energía del

plasmón^{*}, y sobre la función dieléctrica o la densidad de estados del material.

- Zona de altas pérdidas de energía, desde el final de la zona *Low-Loss*. Esta zona proporciona información de la estructura electrónica, el tipo de enlace químico, el estado de oxidación, y se usa, principalmente, para identificar y cuantificar la composición química de la estructura bajo estudio.

En esta zona de altas pérdidas, la técnica de EELS permite la detección de elementos de menor número atómico y una mayor resolución espacial que la espectroscopía EDX. No obstante, el error asociado a las cuantificaciones por EELS está en torno al 10%; además, el hecho de que la interpretación de sus espectros no sea directa puede añadir un error mayor a la medida. Así, para obtener información composicional, en el desarrollo de la investigación en esta tesis, se hace uso de la técnica EDX siempre que es posible. No obstante, el uso del EELS ha sido de gran ayuda en situaciones puntuales.

II.2.7. Análisis de estados energéticos mediante haces de electrones acelerados: Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS).

La zona *Low-Loss* del espectro EELS corresponde a interacciones inelásticas de los electrones del haz incidente con los electrones de la muestra que producen o bien oscilaciones colectivas (pico del plasmón), o bien transiciones entre bandas energéticas de un electrón de valencia. Mediante el estudio de este último fenómeno en el espectro EELS, se puede deducir información acerca de las capas electrónicas más externas de los átomos constituyentes de la muestra, dando lugar a la técnica de espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (*Valence Electron Energy Loss Spectroscopy*, VEELS).

Así, a partir de la parte imaginaria de la función dieléctrica (que se extrae de la zona *Low-Loss* mediante la transformación de Kramers-Krönig^[Sch03]) del semiconductor, es posible conocer tanto la naturaleza de su banda prohibida (*bandgap* directo o indirecto) como la energía de ésta, E_g ^[Raf98].

^{*} Pseudopartícula asociada a la oscilación colectiva de los electrones de la banda de valencia.

Alternativamente, dicho valor de energía se obtiene a partir del inicio (*onset*) del pico característico del semiconductor en cuestión. Esta forma de obtener el bandgap sólo es aplicable en el caso de poder obtener espectros VEELS de regiones libres de defectos, por lo que, en el caso de semiconductores de alta densidad de defectos, tales como los nitruros del grupo III, se deben usar altas resoluciones espaciales^[Bro00] para adquirir dichos espectros. De este modo, usando microscopios tales como el Zeiss-SESAM, es posible medir valores de energías de *bandgap* de capas de aleaciones III-N ternarias y cuaternarias, para lo que se ha usado el modo de espectroscopía filtrada en energía (*Energy Filtered TEM*, EFTEM), con el que se obtiene la mejor resolución energética^[Koc06]. Hay que tener en cuenta, no obstante, que el error en la determinación del *bandgap* mediante esta técnica, si no existe una referencia previa para la substracción de la señal de fondo debida al ZLP (*ZLP background*) para el material, puede llegar a ser cercano a 1 eV.

II.3. Herramientas para cálculos de composición y simulaciones cristalográficas.

A lo largo de la investigación recogida en esta tesis, se han hecho uso de simulaciones cristalográficas para obtener *a priori* las estructuras cristalinas en imágenes de alta resolución y los diagramas de difracción que se esperan obtener, con las condiciones de trabajo de los microscopios TEM, para las heteroestructuras bajo estudio, con epicapas 2H-III-N y sustratos hexagonales o cúbicos tales como el SiC, el zafiro o el Si (111). Para llevar a cabo dichas simulaciones cristalográficas, se recurren a las herramientas en línea de acceso libre, como son los paquetes “EjeZ”, desarrollado por miembros del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, de la UCA^[Ber98], o el *Simulación de Microscopía Electrónica* (*Electron Microscopy Simulation*, EMS), creado en la Escuela Politécnica Federal de Lousanne, Suiza^[Sta87].

Por otro lado, también se ha determinado valores de composición, mediante la resolución de ecuaciones en el marco de la teoría elástica, usando el programa de cálculo y representación gráfica Wolfram-Mathematica (versión 7). También se ha usado este software para realizar algunas gráficas sofisticadas del capítulo 3 de la presente tesis, habiéndose utilizado el *OriginPro* para representar el resto de gráficas

de datos experimentales. La manipulación de datos se realiza con programas comerciales propios de cada equipamiento de análisis, como el *Digital Micrograph* (TEM, EELS), *INCA* (EDX), etc.

II.4. Técnicas de caracterización basadas en rayos X.

Las difracciones de rayos X convencional (*X-Ray Diffraction*, XRD) y la de alta resolución (*High-Resolution XRD*, HRXRD) han permitido la determinación, en esta tesis, con gran precisión, y de forma directa, de los parámetros reticulares (a y c , en el caso de la estructura hexagonal); y la estimación de forma indirecta del espesor y la composición, de muchas de las capas de III-N implicadas en las muestras bajo estudio.

Los nitruros del grupo III representan desafíos únicos para la caracterización por XRD. Debido a que el crecimiento heteroepitaxial normalmente produce un alto grado de deformación en la capa crecida, así como la incorporación no deseada de impurezas y defectos puntuales y la generación de defectos extendidos tales como dislocaciones o fallos de apilamiento, es destacable el que el análisis por difracción de rayos X sea tan efectivo, a pesar de la presencia en los espectros de picos de difracción relativamente bajos y anchos debido a todos estos problemas asociados a las heteroepitaxias. Además, la técnica de XRD aplicada a materiales III-N no es destructiva, tiene una gran sensibilidad a las deformaciones de sus constantes reticulares (a_0 y c_0), es rápida y proporciona resultados representativos^[Mor09].

II.4.1. Difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD).

La difracción de rayos X es análoga a la difracción de electrones, salvo por el hecho de que, mientras el haz de electrones acelerados es sensible al campo electromagnético de todo el átomo, los rayos X sólo alteran su trayectoria por el campo electromagnético de los electrones en el cristal. Una fuente de emisión sondea el cristal haciendo incidir rayos X sobre él, de modo que la red cristalina dispersa la radiación, que en un espectro simple de XRD (para una dirección cristalina concreta) se registra en forma de picos asociados a unas familias de planos para las que se cumplen la condición de Bragg ($n\lambda=2d \sin \theta$),

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda asociada al haz de electrones incidente, d es el espaciado interplanar de la familia de planos que provoca el pico de difracción y θ es el ángulo de Bragg. Se habla de HRXRD cuando el espectrómetro de rayos X es capaz de realizar medidas con una diferencia de posición de la muestra (provocada por un giro) igual o menor de la diezmilésima de un grado sexagesimal. Esto se puede obtener bien mediante espectrómetros XRD comunes con un alto control del movimiento del brazo-detector, que debe ser extremadamente lento, o mediante el uso de monocromadores de rayos X que permiten discernir entre radiaciones de distintas longitudes de onda.

Dependiendo del movimiento angular de muestra (θ, ϕ, χ), y de la fuente (ω), con respecto al detector de rayos X en el espectrómetro, se pueden obtener distintos tipos de escaneos ($\omega, 2\theta, \phi, \chi, 2\theta\omega$, y $\omega-2\theta$) mediante la técnica HRXRD, lo que puede generar varios registros de información complementaria. En un cristal, cada uno de estos escaneos se realiza eligiendo una dirección dada. Es de destacar que las curvas así obtenidas dan una información estadística acerca de grandes volúmenes superficiales, por lo que su información se ha de entender en general como una medida promediada a lo largo de regiones macroscópicas o microscópicas de la muestra estudiada.

En el contexto de esta tesis, se han elaborado curvas HRXRD mediante (i) escaneos $\theta-2\theta$ (tipo $\omega-2\theta$, con $\omega=\theta$) a lo largo de la dirección de crecimiento, para la medida de parámetros reticulares; y (ii) escaneos ω , que miden la calidad cristalina de la estructura, ya que la anchura a mitad de altura (*Full Width Half Maximum*, FWHM) de los picos de estos espectros ofrecen una medida indirecta de la densidad global de defectos en el cristal, y de la curvatura de la oblea. Dichos escaneos han sido llevados a cabo, en el instituto IAF, en un sistema comercial *hecho a medida* según las especificaciones dadas desde dicho instituto, formado por un monocromador Ge 220 de “doble eje” y un analizador Ge 220 de triple eje, con una resolución angular menor de la diezmilésima de un grado sexagesimal. Este equipo, programado de forma adecuada, permite la medida simultánea de dos parámetros reticulares perpendiculares entre sí*, gracias a su sistema de doble pivote; cualidad que lo diferencia de la mayoría de los difractómetros

* Normalmente se consideran las distancias de red paralela y perpendicular al plano en el que se crece, en el caso de los nitruros III-N en planos (0001) se trata de los parámetros a y c .

de XRD y HRXRD más comunes, en los que sólo se puede medir uno de los parámetros reticulares, generalmente el parámetro perpendicular al plano de crecimiento, c , en materiales hexagonales crecidos en el plano basal.

II.4.2. Mapas de espacio recíproco (RSM).

La técnica de generación o construcción de mapas del espacio recíproco (*Reciprocal Space Mapping*, RSM) de materiales sólidos monocristalinos es una subtécnica de la HRXRD alternativa a la generación de curvas HRXRD en una dimensión, en las que se registran picos para las distintas reflexiones recogidas en un espectro (o mapa) de dos dimensiones.

Al registrar escaneos ω - 2θ para valores sucesivos de ω (o viceversa), el resultado es un mapa bidimensional cuyos ejes son Q_x y Q_y (distancias recíprocas), con gran resolución de las frecuencias espaciales de la estructura cristalina estudiada. La información registrada en los mapas RSM tiene una correspondencia casi total con la recopilada en los diagramas de SAED, teniendo ambos diagramas aspectos parecidos. El análisis de los giros y alargamientos de los picos en los RSMs permite, por ejemplo, (i) distinguir defectos estructurales generados por la formación de estructuras de tipo mosaico (que producen dispersión difusa a lo largo del eje de detección de los rayos X) y (ii) observar las variaciones en los parámetros reticulares producidas por efectos relacionados con la aleación entre átomos individuales de cristales sólidos (que producen dispersión difusa a lo largo del eje de incidencia de los rayos X)^[Seg96]. Así, el estudio de las reflexiones asimétricas (con componentes en los dos ejes Q_x y Q_y) de estos mapas da información directa y simultánea de los parámetros a y c de las capas III-N crecidas, lo que revela rápidamente si la capa superior (barrera) de una heteroestructura GaN-HEMT está total o parcialmente relajada, o si es pseudomórfica a la capa inferior (substrato-*buffer*). Por tanto, esta técnica constituye una herramienta muy potente para conseguir pruebas concluyentes acerca de las constantes de red y de la mayor o menor calidad cristalina de las heteroestructuras estudiadas.

Los mapas RSM obtenidos en la presente tesis fueron registrados para las reflexiones asimétricas ($10\bar{1}5$), y con el mismo equipamiento que las curvas de XRD, en el instituto IAF.

II.5. Técnicas de caracterización basadas en haces de iones: Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).

La técnica de espectroscopía de masas de iones secundarios (*Secondary Ion-Mass Spectroscopy*, SIMS) se usa ampliamente para el análisis elemental de materiales, especialmente para analizar las distribuciones atómicas desde la superficie hasta ciertas profundidades. Es por tanto muy adecuada para analizar capas finas depositadas, por ejemplo de semiconductores. Esta técnica es una de las pocas en las que se llegan a extraer iones de muestras sólidas sin que ocurra una evaporación previa y total del sólido, por lo que se considera una técnica de tipo no destructiva, al igual que ocurre con la XRD. Aplicada en UHV ($4 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}^*$), la resolución espacial de esta técnica va desde 5 hasta 20 nm (ya que depende de la rugosidad superficial y del ángulo de incidencia). La sonda usada es un haz de iones primarios o agrupamientos (*clusters*) de iones con una sección prácticamente circular de entre 50 y 60 μm^2 , lo que confiere un muy alto control de la zona de estudio, por lo que se puede decir que es una técnica de microanálisis, que permite medir la distribución lateral (en profundidad) de los elementos que contiene un material a escala microscópica.

El haz de iones primarios golpea la superficie de la muestra, arrancando distintas partículas a medida que avanza hacia el interior, mientras que, a partir de análisis continuos de estas partículas arrancadas, se obtiene información en profundidad, y se va elaborando el llamado perfil de profundidad (*depth profile*). Si el material es resistente a las radiaciones incidentes (lo que suele ser el caso de las cerámicas semiconductoras), y dependiendo de la modalidad de SIMS que se use, se puede realizar todo el perfil sin destruir más que una décima de ML.

El bombardeo de la superficie produce iones secundarios con una cierta energía cinética. Por tanto, el recuento de la tasa de iones secundarios (de determinados elementos) arrancados del material como función del tiempo constituye el perfil de profundidad de dichos elementos. Esta técnica tiene una sensibilidad tal que permite

* Lo que, aproximadamente, equivale a $4 \cdot 10^{-13} \text{ atm}$.

detectar entre 10^{12} y 10^{16} átomos por centímetro cúbico. La mayor limitación en la sensibilidad atómica de la técnica de SIMS se debe al ruido en los tubos fotomultiplicadores de los sistemas de detección que se usan y, sobre todo, a la calidad del alto vacío que se pueda obtener. Por ejemplo, si en la cámara de UHV existe una pequeña cantidad de oxígeno remanente/residual, el ruido del espectro para este elemento enmascarará la señal. Por varios factores, la espectroscopía SIMS es una técnica idónea para detectar la presencia de especies atómicas, y es muy solicitada para detectar cualitativamente concentraciones bajas de dopantes, aunque se complica si lo que se quiere es cuantificar, ya que se necesitaría comparar con patrones de composiciones referencia que en muchos casos son inexistentes, como, por ejemplo, para aleaciones III-N ternarias o cuaternarias.

Los perfiles de profundidad SIMS usados en la presente tesis fueron elaborados en el IAF Fraunhofer, en Friburgo (Alemania), en un sistema SIMS cuadrupolar Atomica 4500, con cañones de iones de O_2^+ y Cs^+ ; a una velocidad de $1 \mu m/h$; y con un error sistemático en torno al 10%.

II.6. Bibliografía.

- [Bat12] P. E. Batson, *Microsc. Microanal.*, 18, 652 (2012).
- [Bay94] P. Bayle, T. Deutsch, B. Gilles, F. Lançon, A. Marty, J. Thibault, *Ultramicrosc.*, 56, 94 (1994).
- [Ber98] S. Bernal, F. J. Botana, J. J. Calvino, C. López-Cartes, J. A. Pérez-Omil, J. M. Rodríguez-Izquierdo, *Ultramicrosc.*, 72, 135 (1998).
- [Bie93] R. Bierwolf, M. Hohenstein, F. Phillipp, O. Brandt, G. E. Crook, K. Ploog, *Ultramicrosc.*, 49, 273 (1993).
- [Bro00] G. Brockt, H. Lakner, *Micron*, 31, 435 (2000).
- [Cho99] A.Y.Cho, *J. Cryst. Growth*, 202, 1 (1999).
- [Cli75] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc. Oxford*, 103, 203 (1975).
- [Ege96] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Ed. Plenum Press, Nueva York, Estados Unidos (1996).
- [Ess08] E. Essers, D. Mittmann, T. Mandler, G. Benner, *The MANDOLINE filter and its performance*, EMC 14th European

- Microscopy Congress, 51 (2008). Septiembre 2008.
- [Fran00] J. Franklin, J. Vac. Sci. Technol. B, 18, 1645 (2000).
- [Gal07] P. L. Galindo, S. Kret, A. M. Sanchez, J.-Y. Laval, A. Yáñez, J. Pizarro, E. Guerrero, Teresa Ben, Sergio I. Molina, Ultramicrosc., 107, 1186 (2007).
- [Gol97] J. Goldstein, J. Costley, G. Lorimer, S. Reed, *Quantitative X-Ray analysis in the electron microscope*, Ed. IITRI, Chicago, Estados Unidos (1997).
- [Gri12] Tim Grieb, K. Müller, R. Fritz, M. Schowalter, N. Neugebohrn, N. Knaub, K. Volz, A. Rosenauer, Ultramicrosc., 117, 15 (2012).
- [Gut11] R. Gutt, M. Himmerlich, M. Fenske, S. Müller, T. Lim, L. Kirste, P. Waltereit, K. Köhler, S. Krischok, T. Fladung, J. Appl. Phys., 110, 083527 (2011).
- [Har09] M. Haruta, H. Kurata, H. Komatsu, Y. Shimakawa, S. Isoda, Ultramicrosc., 109, 361 (2009).
- [Hey00] B. Heying, R. Aeverbeck, L. F. Chen, E. Haus, H. Riechert, J. S. Speck, J. Appl. Phys., 88, 1855 (2000).
- [Hum07] C. J. Humphreys, Philos. Mag., 87, 1971 (2007).
- [Hyt08] M. J. Hÿtch, F. Houdellier, F. Hÿe, E. Snoeck, Nature, 453, 1086 (2008).
- [Hyt98] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicrosc., 74, 131 (1998).
- [Koc06] C. T. Koch, W. Sigle, R. Höschen, M. Rühle, E. Essers, G. Benner, M. Matijevic, Microsc. Microanal., 12, 506 (2006).
- [Koc10] C. T. Koch, V. B. Özdöl, P. A. vanAken, Appl. Phys. Lett., 96, 091901 (2010).
- [Koh09] K. Köhler, S. Müller, P. Waltereit, L. Kirste, H. P. Menner, W. Bronner, R. Quay, Phys. Stat. Sol. A, 206, 2652 (2009).
- [Kri97] O. L. Krivanek, N. Delby, A. J. Spence, R. A. Camps, L. M. Brown, Inst. Phys. Conf. Ser., 153, 35 (1997).
- [Liu11] J. Liu, L. F. Allard, Microsc. Microanal., 17, 1300 (2011).
- [Liu93] J. B. Liu, B. M. Tracy, R. Gronsky, Microsc. Res. Techn., 26, 162 (1993).
- [Loa88] R. F. Loane, E. J. Kirkland, J. Silcox, Acta Cryst. A, 44, 912 (1988).
- [Mad97] L. D. Madsen, L. Weaver, S. N. Jacobsen, Microsc. Res. Techn., 36, 354 (1997).
- [Mal88] T. Malis, S. C. Cheng, R. F. Egerton, J. Electr. Microsc. Techn., 8, 193 (1988).

- [Man02] M. J. Manfra, N. G. Weimann, J. W. P. Hsu, L. N. Pfeiffer, K. W. West, S. Syed H. L. Stormer, W. Pan, D. V. Lang, S. N. G. Chu, G. Kowach, A. M. Sergent, J. Caissie, K. M. Molvar, L. J. Mahoney, R. J. Molnar, J. Appl. Phys., 92, 338 (2002).
- [Mit06] D. R. G. Mitchell, versión 1.4, http://donation.tugraz.at/dm/source_codes/269 (2006).
- [Mor09] M. A. Moram y M. E. Vickers, Rep. Prog. Phys. 72, 036502 (2009).
- [Mos09] M. Moseley, D. Billingsley, W. Henderson, E. Trybus, W. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 106, 014905 (2009).
- [Nel99] P. D. Nellist, S. J. Pennycook, Ultramicrosc., 78, 111 (1999).
- [Neu12] L. Neumann, J. W. Gerlach, B. Rauschenbach, Thin Sol. Films, 520, 3936 (2012).
- [Pen90] S. J. Pennycook, D. E. Jesson, Phys. Rev. Lett., 64, 938 (1990).
- [Raf98] B. Rafferty, L. M. Brown, Phys. Rev. B, 58, 10326 (1998).
- [Raj04] S. Rajan, H. Xing, S. DenBaars, U. K. Mishra, D. Jena, Appl. Phys. Lett., 84, 1591 (2004).
- [Rob12] P. D. Robb, M. Finnie, A. J. Craven, Ultramicrosc., 118, 53 (2012).
- [Sch03] S. Schamm, G. Zanchi, Ultramicrosc. 96, 559 (2003).
- [Seg96] S. Sego, R.J. Culbertson, A.E. Bair y T.L. Alford, Mater. Chem. Phys., 46, 277 (1996).
- [Smo01] I. P. Smorchkova, L. Chen, T. Mates, L. Shen, S. Heikman, B. Moran, S. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra, J. Appl. Phys., 90, 5196 (2001).
- [Soi12] Producciones MBE, Soitec <http://www.soitec.com/en/technologies/epitaxy-expertise>.
- [Son13] K. Song, G.-Y. Shin, J. K. Kim, S. H. Oh, C. T. Koch, Ultramicrosc., 127, 119 (2013).
- [Sta87] P. A. Stadelmann, Ultramicrosc., 21, 131 (1987).
- [Ulm12] C. T. Koch, Universidad de Ulm, http://elim.physik.uni-ulm.de/?page_id=564 (2012).
- [Yam00] T. Yamazaki, K. Watanabe, A. Recnik, M. Ceh, M. Kawasaki, M. Shiojiri, J. Electr. Microsc., 49, 753 (2000).
- [Zha11] X. G. Zhang, B. Soderman, E. Armour, A. Paranjpe, J. Cryst. Growth, 318, 436 (2011).

Capítulo III

Comportamiento elástico de compuestos y aleaciones III-N.

III.1. Constantes reticulares y elásticas de compuestos III-N: InN, GaN y AlN.

III.2. Constantes reticulares y elásticas, y coeficientes elásticos, de aleaciones III-N.

III.3. Cálculo de la composición de aleaciones III-N a partir de sus parámetros reticulares.

III.4. Espesor crítico de compuestos y aleaciones III-N sobre el plano basal de GaN.

III.5. Bibliografía.

La respuesta mecánica de una capa estequiométrica de un material III-N semiconductor, que si fuese predecible sería un indicador de su buena calidad cristalina a nivel de homogeneidad en su estructura (monocristal) y en su composición (monofásico), se puede estudiar mediante la comparación de medidas de la composición obtenidas (i) directamente de forma experimental; e (ii) indirectamente mediante cálculos sustentados en el marco de la teoría elástica. Los resultados de dichos cálculos, basados en medidas estructurales directas, dependen de lo acertada que sea la elección de las aproximaciones usadas para explicar su manera de deformarse en régimen elástico, y de la bondad de los valores de los parámetros reticulares relajados (constantes de red), constantes elásticas y coeficientes elásticos, que se empleen en dichas aproximaciones. En este capítulo de resultados teórico-empíricos, en primer lugar se realiza una propuesta de los valores óptimos de las constantes reticulares para la celda del politipo 2H, que es el habitual y el único presente en nuestras investigaciones, y de las constantes elásticas (para todos los tipos de red posibles, no son exclusivas del politipo puramente hexagonal) de los compuestos binarios AlN, revisados y calculados, respectivamente, durante la investigación de esta tesis; así como de InN y GaN, propuestos basándose en los mismos criterios, en una tesis que precede a la presente, realizada dentro del mismo grupo de investigación.

Estos datos servirán para hacer propuestas de los mismos parámetros, además de valores de coeficientes elásticos de interés, en aleaciones InAlN, InGaN, AlGaN e InAlGaN. De esta forma se establecerán las bases para comprender el modo que tienen de deformarse las capas de compuestos y aleaciones 2H-III-N situadas en las zonas activas de las heteroestructuras de dispositivos GaN-HEMTs que se caracterizarán en los siguientes capítulos. Este conocimiento generado demostrará su utilidad en el cálculo de composiciones y espesores críticos de aleaciones ternarias y cuaternarias en general, y en concreto para obtener esta información tan valiosa de las capas barreras que se encuentran en dichas heteroestructuras.

III.1. Constantes reticulares y elásticas de compuestos III-N: InN, GaN y AlN.

La precisión y la fiabilidad con que se conocen los valores de los parámetros o dimensiones de la red relajada de deformaciones de un

material puro y monocristalino, o constantes reticulares, d_0 ; y de sus constantes elásticas direccionales, o constantes de rigidez (*elastic stiffness constants*), C_{ij} ; están íntimamente relacionadas con el grado de comprensión y progreso que se tienen para los procesos de síntesis y caracterización de dicho material. A su vez, el acto de ir refinando dichos valores de parámetros del material permite la mejora de sus métodos de fabricación y de su integración tecnológica. El conocimiento de los valores de estas magnitudes para los compuestos binarios III-N es, además, imprescindible para determinar *a priori* los valores para las mismas magnitudes, pero correspondientes a los semiconductores III-N ternarios y cuaternarios, originados a partir de la aleación de los primeros.

Una gran parte de las cuantificaciones de estas magnitudes (constantes reticulares y elásticas) que aparecen en la literatura científica para III-N binarios, se obtienen mediante cálculos teóricos y simulaciones basados en la aplicación de distintos modelos para potenciales atómicos^[Kim96,Che08]. Sin embargo, también es posible determinarlas experimentalmente, sobre todo mediante difracción de rayos X (en el caso de d_0 : a_0 y c_0 para los hexagonales)^[Yam99,Pas03,Pas04], con técnicas basadas en ultrasonidos (en el caso de C_{ij})^[Sch97,Sot10], etc.

Por un lado, con objeto de establecer unos parámetros reticulares relajados que sirvan de referencia en el contexto del presente trabajo, se han usado los valores más fiables que para estos compuestos binarios de tipo wurtzita se han encontrado, tras el análisis realizado a los datos aportados por una extensa revisión bibliográfica, desde el punto de vista de la calidad de los materiales estudiados y la fiabilidad de las técnicas utilizadas para su estudio. Esto permitirá más tarde sugerir los valores de la constante de red para aleaciones III-N de cualquier composición. Este estudio ha determinado que los valores más exactos y precisos suelen provenir de rigurosos experimentos de difracción de rayos X con refinamiento *Rietveld* para materiales en polvo de alta pureza. Así, la Tabla 3.1 recoge los valores seleccionados.

Tabla 3.1. Constantes reticulares de referencia para InN, AlN y GaN.

Material	a_0 (Å)	c_0 (Å)	Referencia
InN	3,53774	5,70374	[Pas03]
AlN	3,11197	4,98089	[Pas04]
GaN	3,18840	5,18500	[Mor07]

Por otro lado, se debe mencionar que el conocimiento de las constantes elásticas de los semiconductores III-N ternarios y cuaternarios es ínfimo, debido a que no existen determinaciones experimentales por la relativa carencia actual de estos materiales. Para poder derivar estas constantes desde interpolaciones que usen datos proveniente de binarios III-N ocurre también que no se dispone de valores universales (aceptados ampliamente) para los C_{ij} de InN, GaN y AlN, y por tanto sería arriesgado considerar sin prejuicio alguno cualquiera de los conjuntos de valores publicados para cada uno de estos compuestos dada la alta dispersión que entre ellos existe. Investigaciones recientes realizadas en el grupo en el que se integra el autor de esta tesis han establecido que se pueden determinar con fiabilidad los valores de C_{ij} de GaN e InN mediante un proceso estadístico aplicado a los datos disponibles en las referencias bibliográficas para dichos compuestos binarios^[Mor09], y más tarde en el contexto de esta tesis se ha aplicado dicho procedimiento sobre el material AlN^[Mán10] (ver Tabla 3.2). En estos casos, según se ha podido comprobar, el uso de la estadística para analizar valores tan diversos de C_{ij} permitió una buena aproximación a los valores reales (todavía incógnitas) con un bajo grado de incertidumbre.

Tabla 3.2. Constantes elásticas, en GPa, de referencia para los III-N binarios.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	Referencia
InN	237 ± 7	106 ± 4	85 ± 3	236 ± 6	53 ± 3	[Mor09]
AlN	395 ± 5	137 ± 3	107 ± 3	404 ± 6	117 ± 2	[Mán10]
GaN	374 ± 4	138 ± 4	101 ± 4	395 ± 5	98 ± 3	[Mor09]

De hecho, los valores propuestos en las dos tablas precedentes han sido validados, a partir del total acuerdo que se encontró entre las medidas directas de composiciones mediante análisis cuantitativos de especies atómicas por EDX, y los valores obtenidos en la determinación indirecta de composiciones en capas de InGa^[Mor09], InAlN^[Mán10,Mán11] e InAlGa^[Mán11ii,Sal12,Mor13], en estudios realizados en la Universidad de Cádiz. La aceptación positiva y el gran impacto que estas propuestas están teniendo entre la comunidad científica que estudia las aleaciones III-N ternarias y cuaternarias se demuestran a partir de que varios autores ajenos a nuestras investigaciones ya aplicaron estos valores óptimos de d_0 y C_{ij} para evaluar, con éxito, las composiciones de capas de InGa^[Mül12,Sho12,Hsi12,Cho12] o InGaGdN^[Emu12] crecidas en la dirección polar; y de las de nanoestructuras de InGa^[Mor09] en la dirección polar.

MQW y MQD crecidas en el plano basal, y en direcciones semipolares o no polares^[Bre11,Jon11,Zhu11,Das11,Lin11,Shi11,Jon12,Kou12,Cet12,Car12].

Por tanto, en el contexto de esta tesis se ha realizado por primera vez la determinación estadística de las constantes elásticas del compuesto binario AlN, y a continuación se presenta este tratamiento de información numérica en detalle. Para la correcta determinación de estas constantes se ha hecho una exhaustiva revisión bibliográfica y se han analizado los distintos valores encontrados, tanto experimentales como teóricos, de grupos de C_{ij} (con $ij = 11, 12, 13, 33, 44$). Nótese que algunos conjuntos de valores están incompletos, debido a que el trabajo de origen sólo se dedicó a estimar valores de C_{ij} específicos, cuya validez no es menor por ello. A continuación se presentan los 45 conjuntos de C_{ij} considerados, 10 experimentales y 34 teóricos, de distintas referencias, que se recogen en la Tabla 3.3.

El hecho de estudiar los valores de C_{ij} sólo para los ij indicados se debe a que, en una simetría hexagonal anisotrópica (como es el caso de semiconductores III-N con estructura wurtzita), los elementos no nulos de la matriz cuadrada de orden 6 correspondiente al tensor de rigidez en distintas direcciones, que relaciona los tensores de tensión σ_{ij} , y de deformación ϵ_{kl} , mediante la expresión $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}$, se pueden expresar usando esas cinco constantes elásticas^[Nye57], para las que su valor promedio en un contexto de isotropía equivale al módulo elástico o de Young en el marco de la Ley de Hooke.

Para dar validez estadística a las propuestas aquí realizadas se comprobó el grado de normalidad* de los distintos valores de grupos independientes de ij de las C_{ij} seleccionadas aplicándoles a cada uno de ellos el test de normalidad de Shapiro-Wilk^[Sha65]. Este ensayo estadístico consiste en un análisis semiparamétrico de la varianza, que detecta un amplio rango de tipos de desviación de la normalidad para un conjunto de datos dispersos. Se le considera el test de normalidad más fiable para tamaños de población, n , pequeños o medianos, y el más preciso para valores de $n < 50$ ^[Roy95,Con99], como ocurre en el presente caso. El parámetro estadístico de Shapiro-Wilk, W , se define en la ecuación 3.1, donde e_i son, en este caso, los correspondientes valores de cada C_{ij} ; \bar{e} es la media de cada conjunto de C_{ij} ; y a_i , un conjunto de pesos matemáticos cuyos valores dependen únicamente del tamaño de la muestra, n . Una distribución se considera más

* Esto es, hasta qué punto el grupo de datos bajo estudio se ajusta a una distribución normal o gaussiana.

normal a medida que el estadístico W se aproxima a la unidad. La hipótesis de partida de este test es que si $W < W_{n,\alpha}$, el conjunto de valores no se ajusta a una distribución de tipo normal, siendo $W_{n,\alpha}$ un valor tabulado correspondiente a un tamaño de muestra n y a un nivel de significación α ^[Sha65].

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n a_i e_i)^2}{\sum_{i=1}^n (e_i - \bar{e})^2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Los datos también se han sometido al test de normalidad estándar de Kolmogórov-Smirnov ($K-S$)^[Mas51], que es una prueba no paramétrica que también se utiliza para determinar la bondad de ajuste de dos distribuciones de probabilidad entre sí. Este test no es tan potente como el de Shapiro-Wilk, aunque es más sensible a los valores cercanos a la mediana que a los extremos de la distribución, esto es, el test $K-S$ no produce fallos incluso si los datos introducidos se alejan de una distribución normal. La condición de normalidad de este test es análoga a la del de Shapiro-Wilk: la función de distribución empírica, $S_n(x)$, no debe alejarse excesivamente de la función de distribución normal, $F_n(x)$, de modo que la máxima desviación, $D(x)$, viene dada por la ecuación 3.2.

$$D(x) = \text{Max}|F_n(x) - S_n(x)| \quad \text{Ec.3.2}$$

Esta distribución depende del tamaño de la muestra, n . Dependiendo del error relativo aceptable, existe un valor crítico tabulado que no se debe superar para aceptar que los valores se ajustan bien a una distribución dada^[Sch70], en concreto a una distribución normal en el caso de este trabajo. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de la aplicación de los tests de normalidad de Shapiro-Wilk y de Kolmogórov-Smirnov para cada conjunto de C_{ij} del AIN, para el nivel de significación más común de $\alpha = 0,05$. Como se puede comprobar, todos los parámetros estadísticos de Shapiro-Wilk calculados cumplen la condición $W > W_{n,0,05}$, salvo el caso de los valores C_{33} , que para $\alpha = 0,01$ (que es un nivel también reconocido como muy aceptable, aunque no tan restrictivo) cumple la condición de normalidad del test $W > W_{n,0,01}$. Por consiguiente, se puede concluir que todos los C_{ij} considerados se ajustan a una distribución normal de población, y por tanto sus promedios son valores muy probables de los verdaderos valores de C_{ij} . Además, se muestra en la tabla que en el test $K-S$ al cumplirse que $D < D_{n,0,05}$ los datos son significativos, a ese nivel restrictivo de significancia, por lo que pueden ser aceptados como distribuidos normalmente.

Tabla 3.3. Listados de constantes elásticas, expresadas en GPa, reportadas para el AIN, y que han sido consideradas en el tratamiento estadístico.

referencia	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
[Tsu85]	345	125	120	395	118
[Zor01]	-	-	94	377	-
[McN93]	411	149	99	389	125
[Chi99]	417	178	152	432	125
[Rui94]	464	149	116	409	128
[Kar97]	410	125	79	457	104
[Kim96]	398	140	127	382	96
[Sai06]	376	130	122	411	122
[Sai06]	358	121	126	391	120
[Dav99]	425	120	79	465	112
[Wri97]	396	137	108	373	116
[Mar98]	405	132	101	435	115
[Wag02]	-	-	113	370	-
[Lep05]	397	143	112	372	116
[Lep05]	356	118	97	337	106
[Shi98]	398	142	112	383	127
[Shi98]	474	106	68	478	147
[Lep07]	397	143	112	371	115
[Kat94]	380	114	127	382	109
[Pan07]	408	100	83	384	100
[Deg98]	410	140	100	390	120
[Kam98]	353	166	122	424	-
[Dav99]	325	143	120	395	147
[Wan03]	394	147	70	470	89
[Dav98]	419	177	140	392	110
[Zha05]	362	152	134	318	109
[Dav02]	369	145	120	395	96
[Azu96]	424	103	71	455	138
[Kim96]	388	154	84	458	85
[Pur07]	441	152	149	394	139
[Car97]	360	-	123	410	116
[Car97]	349	-	123	407	107
[Car97]	326	-	122	401	103
[Kaz07]	394	134	95	402	121
[Oha08]	401	135	96	368	123
[Str09]	395	140	115	385	120
[Sch97ii]	427	111	70	468	117
[Sch97iii]	423	115	70	468	114
[Bu03]	-	-	-	-	121
[Bu06]	-	-	-	-	122
[Ree01]	411	148	99	384	124
[Dua08]	405	138	106	382	122
[Ree96]	410	149	99	389	124,6
[Shi06]	390	133	103	375	127
[Zor01]	-	-	111	384	-

De los datos expuestos en la Tabla 3.4, sólo dos pares de valores C_{13} y C_{33} provenientes de la misma referencia^[Zor01] no fueron considerados ya que al tenerlos en cuenta las poblaciones de datos se desviarían sensiblemente del comportamiento normal, y por tanto, se han establecido como no fiables en el estudio estadístico.

Igualmente, para un conjunto de n medidas independientes (aplicable a n conjuntos independientes de C_{ij} provenientes de diferentes fuentes bibliográficas), con la misma desviación estándar, σ , el error asociado a la media, $\sigma_{\bar{e}}$, se recoge en la ecuación 3.3^[Bev93].

$$\sigma_{\bar{e}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Los valores de la media así calculados, mostrando el número apropiado de cifras significativas para los distintos conjuntos de C_{ij} del AIN, se listan también en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores promedio, en GPa, de las poblaciones de C_{ij} propuestas para AIN y confirmación de su viabilidad considerando los estadísticos de los test de normalidad de Shapiro-Wilk (W) y de Kolmogórov-Smirnov (D).

C_{ij}	n	W	$W_{n,0,05}$	$W_{n,0,01}$	D	$D_{n,0,05}$	Media $\pm \sigma_{\bar{e}}$
C_{11}	39	0,96665	0,939	0,917	0,15587	0,213	395 \pm 5
C_{12}	36	0,96930	0,934	0,912	0,09857	0,221	137 \pm 3
C_{13}	40	0,95916	0,940	0,919	0,11412	0,189	107 \pm 3
C_{33}	40	0,92340	0,940	0,919	0,17334	0,189	404 \pm 6
C_{44}	40	0,96754	0,940	0,919	0,11893	0,189	117 \pm 2

La revisión bibliográfica para los valores C_{ij} en la Tabla 3.3 se llevó a cabo durante el año 2009^[Mán10]. No obstante, se ha comprobado que los pocos cálculos o medidas recopilados para las constantes elásticas del AIN en la literatura científica a partir de este año^[Sot10,Bru11,Lep11,Fat11] no introducen un cambio significativo en los resultados comentados. De hecho, los valores medios que se obtienen añadiendo al cálculo los nuevos valores de C_{ij} no varían de los recogidos en la Tabla 3.4 más allá del error $\sigma_{\bar{e}}$. Por último, en la Figura 3.1 se muestran los histogramas correspondientes a los distintos C_{ij} , para $ij = 11, 12, 13$ y 33 , donde el comportamiento normal de las poblaciones es claramente visible.

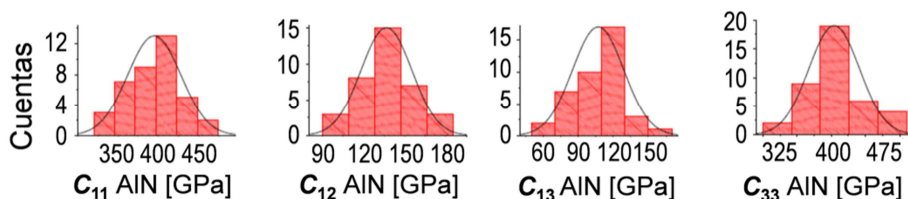


Figura 3.1. Histogramas de los valores de C_{ij} de AlN dentro de la estadística.

III.2. Constantes reticulares y elásticas, y coeficientes elásticos, de aleaciones III-N.

Las constantes reticulares, d_0 (para 2H-III-N: a_0 y c_0), de aleaciones (In,Al,Ga)N en todo el rango de posibles composiciones, se han calculado en esta tesis, mediante la ley o regla de Vegard^[Veg21]. Según esta ley, que ha demostrado un buen funcionamiento para infinidad de sistemas cristalinos mixtos, los parámetros reticulares de la celda unidad relajada de una solución sólida sustitucional continua en la que los átomos o iones de soluto y disolvente están distribuidos al azar, deben variar en proporción lineal en función de la composición entre los valores de constantes de red de sus componentes. Así, para aleaciones III-N ternarias y cuaternarias $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$), y dentro de las condiciones de contorno correspondientes a los compuestos binarios constituyentes InN ($y = 0, z = 0$), AlN ($x = 0, z = 0$) y GaN ($x = 0, y = 0$); los valores de d_0 se obtienen, según dicha ley, mediante la ecuación 3.4.

$$d_0(x,y,z) = d_0^{\text{InAlGa}} = x \cdot d_0^{\text{InN}} + y \cdot d_0^{\text{AlN}} + z \cdot d_0^{\text{GaN}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

A pesar de que la validez de la aplicación de esta regla a nitruros semiconductores para el cálculo de constantes de red (y su extensión a constantes elásticas) está reconocida ampliamente^[Mar03,Mor08,Mor09], algunos investigadores han observado evidencias experimentales de que el InAlN en composiciones concretas muestra ligeras desviaciones (o *bowings*) respecto al comportamiento lineal marcado por la ecuación 3.4. Estos valores de pequeño sesgo con respecto a las constantes reticulares previstas (δ_a y δ_c)^[Lio05,Lor06,Dar08] ocasionan que algunas fórmulas modificadas añadan el término cuadrático $-x(1-x)\delta_d$ al sumatorio de la ecuación 3.4. Mediante simulaciones numéricas, otros autores han defendido también la hipótesis de que pueda ocurrir una desviación de la ley de Vegard en el caso de AlGaIn, InAlN e InGaIn^[Dri02,Lio05ii].

En este sentido, no existen observaciones de este tipo de parámetros de *bowing* para aleaciones III-N cuaternarias, aunque sí se han aplicado para el cálculo de d_0 una serie de métodos basados en interpolaciones que originalmente fueron desarrollados para sistemas mixtos InAlGa-AsPSb^[Moo74,Wil78,Mei07]. Según dichos métodos, la constante reticular del nitruro cuaternario InAlGa_{1-x-y-z}N se expresa como la suma ponderada de aquellos d_0 correspondientes a las distintas aleaciones ternarias relacionadas con la cuaternaria inicial (InAlN, InGa_{1-x}N y AlGa_{1-x-y}N). Entre todos estos métodos de interpolación, ha sido el desarrollado por Williams y colaboradores^[Wil78] el más usado para el cálculo de d_0 de InAlGa_{1-x-y-z}N^[Pen96,Aum99,Lai01, Lee08,Mor08,Ng09,Ng10, Lee10].

No obstante, las evidencias experimentales recogidas a lo largo de esta tesis indican que, la aplicación de la ley de Vegard, tal y como queda expresada en la ecuación 3.4, es el método más correcto para la determinación *a priori* de los parámetros reticulares relajados de una aleación ternaria o cuaternaria In_xAl_yGa_zN de cualquier composición. De este modo, se ha elaborado la Figura 3.2, donde se puede apreciar, mediante la observación de los valores y las tendencias de las isolíneas de volumen en los diagramas ternarios, cómo a_0 y c_0 varían linealmente con la composición, formándose superficies planas $a_0(x,y,z)$ y $c_0(x,y,z)$ (donde la condición $x + y + z = 1$ restringe esta superficie a una base triangular).

En capítulos sucesivos se demostrará la utilidad y validez de estas gráficas en los sistemas estudiados. Nuestra percepción por tanto es que el uso de *bowings* de d_0 integrados en la ley de Vegard no es adecuado, y que estas variantes previas han surgido de la necesidad, que en su momento han tenido otros científicos, de proponer ecuaciones modificadas para que sus observaciones empíricas en aleaciones III-N ajusten con éstas. Es factible pensar que en el momento en que se produjeron esas propuestas todavía no hubiese sido posible crecer capas de materiales optimizados, con calidades cristalinas y purezas tan altas como las que se han conseguido en los últimos años, por lo que se sugiere que aquellas capas seguramente presentarían desviaciones de su comportamiento elástico respecto al ideal (por no ser el tipo de deformación que sufrieron el esperable que es el puramente biaxial, sino que presentarían alguna componente hidrostática), debido tal vez a la presencia de inhomogeneidades, multifases, subestequiometrías, defectos estructurales extensos, etc.

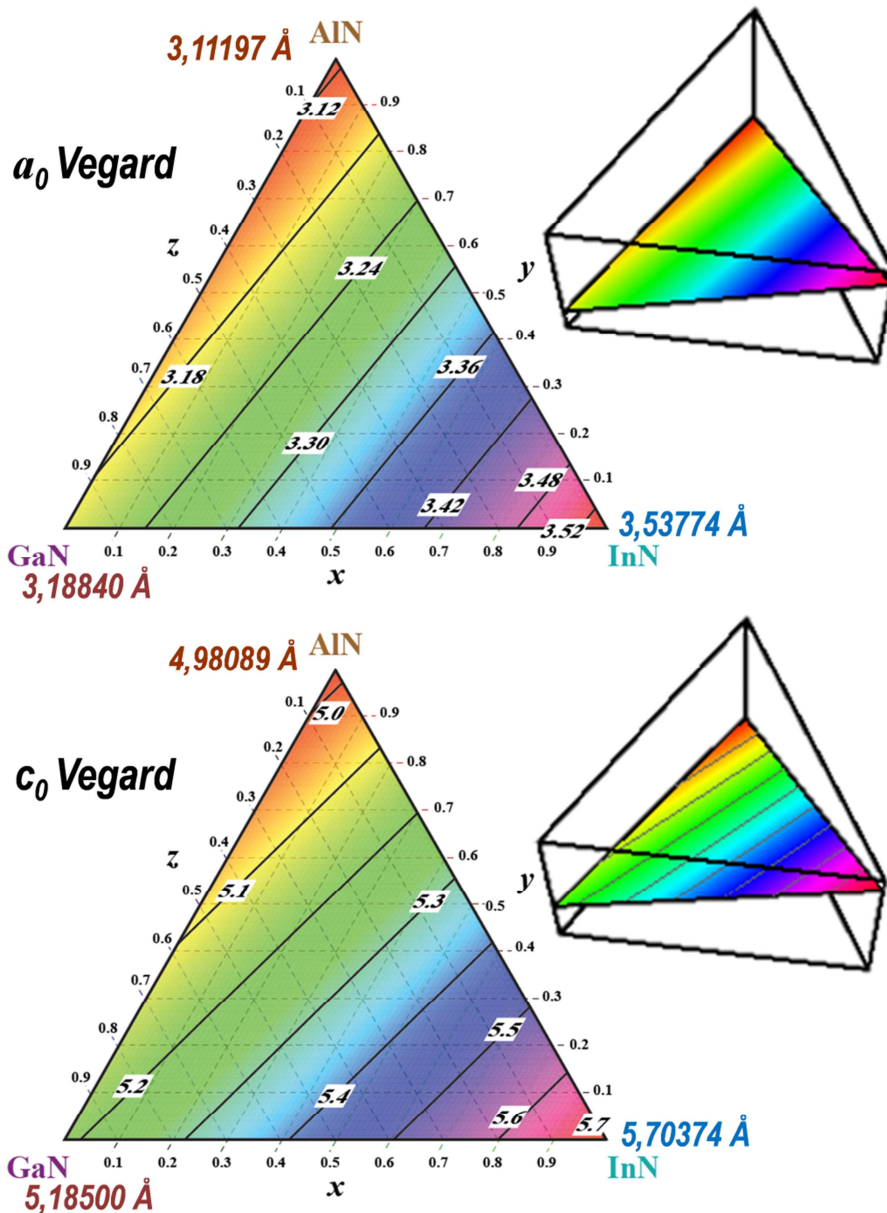


Figura 3.2. Constantes reticulares de la red hexagonal para las aleaciones ternarias y cuaternarias $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ($x+y+z=1$), calculadas mediante la aplicación del método de Vegard a los valores recopilados en la Tabla 3.1.

Esta tesis doctoral también propone que el uso de muchas de las interpolaciones que aparecen en la literatura es totalmente innecesario ya que lo que hacen es complicar la formulación original de la regla de Vegard que es la más simple de todas. Por ejemplo, se ha detectado que los cambios de variable implícitos en las ecuaciones

usadas por el modelo de Williams y colaboradores (que, por otra parte, no lleva a resultados diferentes de los calculados mediante el modelo de Vegard) son muy susceptibles de ser interpretados erróneamente y por tanto de llevar fácilmente a sobreestimaciones o subestimaciones de los valores de composiciones que se obtengan tras los cálculos realizados, por lo que se hace énfasis en que es recomendable evitar dicho método, como se demostrará más adelante (subapartado III.3), porque o complica los cálculos de forma gratuita, o confunde estas estimaciones.

En lo que concierne a las constantes elásticas de aleaciones ternarias también se pueden realizar de forma motivada una serie de reflexiones y propuestas. No cabe duda de que las constantes reticulares de los sistemas monofásicos son directamente proporcionales a las energías de sus enlaces. Desde un punto de vista microscópico, la rigidez o flexibilidad de un sólido también depende de las fuerzas de sus enlaces interatómicos, es decir, es una medida de la proporcionalidad entre la deformación experimentada y el esfuerzo realizado para que pueda ocurrir una separación de átomos cercanos. Desde que Keyes^[Key62] encontró que las constantes elásticas de muchos semiconductores III-V son función de sus parámetros reticulares, muchos autores han comprobado y confirmado la linealidad de las constantes elásticas con la composición para aleaciones ternarias^[Ada93,Car96]. No obstante, se debe ser muy cauto con esta afirmación, ya que no hay un absoluto consenso acerca de que las constantes elásticas sigan esta regla.

Estrictamente hablando, para describir cualquier respuesta elástica de un medio dado, se necesitan 21 constantes elásticas independientes. Afortunadamente, la alta simetría de los cristales reduce este número, siendo sólo 3 constantes elásticas para un sistema cúbico, y 6, para uno hexagonal, las estrictamente necesarias para describir su elasticidad. Cuando se considera que el medio es elásticamente isotrópico, es decir, sus propiedades elásticas no dependen de la dirección, sólo son necesarias 2 constantes elásticas, aunque al usar esta simplificación, los errores en cálculos de magnitudes elásticas (y magnitudes derivadas de éstas) pueden aumentar entre un 20 y un 30 % en cristales hexagonales, por lo que cuando se busca precisión, se deben usar las constantes elásticas *correctas*. Por ejemplo, para describir cualquier comportamiento elástico de un material policristalino, sólo se necesitarían las ternas del

módulo de Poisson (ν) y el módulo elástico (E), o bien las constantes elásticas C_{11} y C_{12} . Por esta razón, es común considerar el módulo elástico y el módulo de Poisson como constantes elásticas “macroscópicas” que dependen de la composición de forma lineal, en medios isótropos.

De todos modos, el caso de los monocristales hexagonales es distinto, debido a su anisotropía, y, siendo rigurosos, la dependencia lineal de las constantes elásticas con la composición se debe aplicar a un conjunto de 5 constantes elásticas independientes, incluso si su elección no es obvia. Se pueden definir varios grupos de constantes independientes: las constantes elásticas de rigidez, C_{ij} , las constantes elásticas inversas de rigidez, S_{ij} , o incluso en términos de módulos elásticos, E_v , G_{ij} o ν_{ij} , y combinaciones de estos. Como cada tipo de constante se puede derivar matemáticamente de otro tipo, si un grupo de constantes elásticas depende linealmente de la composición, esto implica una dependencia no lineal para los otros grupos. Esto lleva a establecer que para los cálculos y discusión presentados en este trabajo, se va a suponer que son los valores de C_{ij} de aleaciones ternarias y cuaternarias $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ($x + y + z = 1$) los que siguen la ley de Vegard, de acuerdo con trabajos previos para aleaciones ternarias y cuaternarias $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ^[Per02,Lep04,Zho06,Lop07], tanto hexagonales como cúbicas, por lo que se obtienen aplicando la ecuación 3.5.

$$C_{ij}^{\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}} = x \cdot C_{ij}^{\text{InN}} + y \cdot C_{ij}^{\text{AlN}} + z \cdot C_{ij}^{\text{GaN}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

De este modo, y aplicando los conceptos expuestos en el apartado I.1.5 del capítulo 1, más concretamente, las ecuaciones 1.2 a 1.4, ha sido posible calcular los distintos parámetros, módulos y coeficientes elásticos del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($x + y = 1$), y del $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ ($y + z = 1$), en función de sus distintas composiciones (x , o y) usando los valores de las constantes elásticas individuales del InN, el GaN y el AlN (Tablas 3.2 y 3.4). De esta forma, y estando en consonancia con las hipótesis realizadas, se han construido las Figuras de la 3.3, 3.4, y 3.5, que completan, para estas aleaciones ternarias, trabajos previos^[Loz08,Mor09] en los que se obtuvieron, de modo análogo y usando las mismas constantes elásticas para el InN y el GaN, dichos coeficientes para todo el rango de composiciones del $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$ ($x + z = 1$).

Los valores de los módulos de Poisson (Figura 3.4) y coeficientes elásticos (Figura 3.5) graficados tienen implícitos productos y cocientes de términos que son funciones lineales de x o y , lo que

provoca que estos módulos y coeficientes no muestren una respuesta lineal, sino curva, con respecto a la variación de la composición. Nótese que las diferencias entre las correspondientes constantes elásticas del InN y el AlN son mayores que entre las correspondientes del GaN y el AlN, como se puede observar en los valores extremos de composición en la Figura 3.3. Por tanto, los factores de los términos cuadráticos con x o y , en las expresiones de los módulos y coeficientes, serán mayores en el caso del InAlN que en el del AlGaIn, lo que explica que el carácter no lineal con la composición sea más pronunciado para dichos coeficientes del InAlN que para aquéllos del AlGaIn.

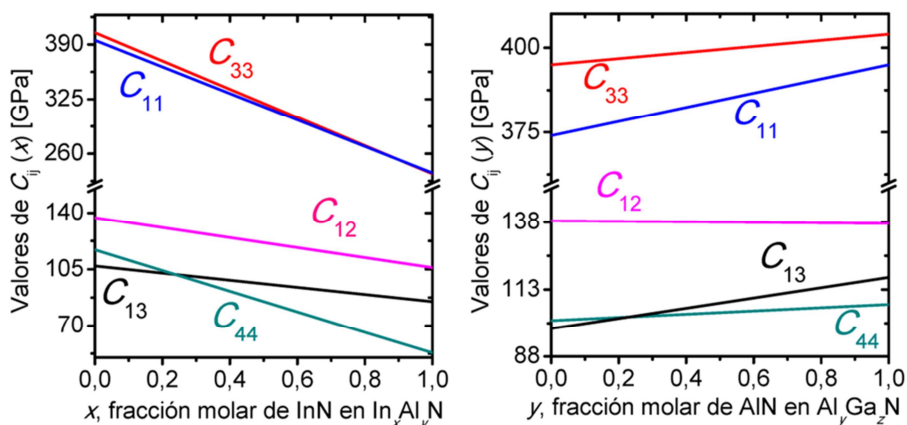


Figura 3.3. Constantes elásticas $[C_{ij}(x)]$ y $[C_{ij}(y)]$ calculadas para todo el rango de composición del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ y del $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, respectivamente.

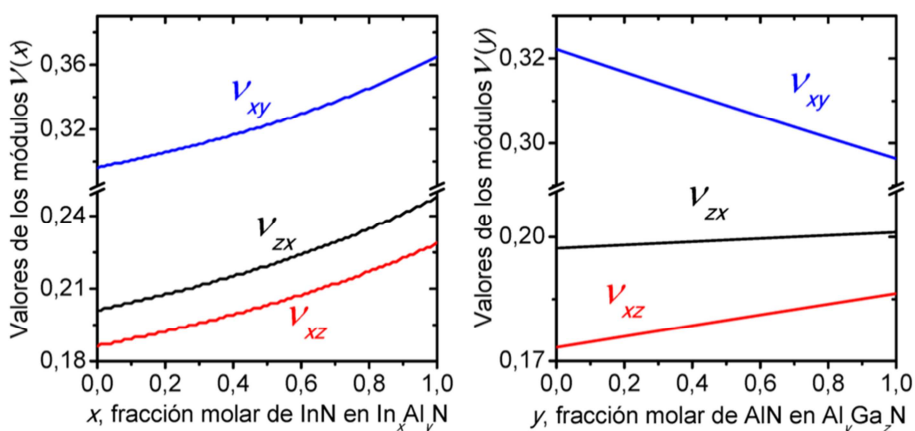


Figura 3.4. Módulos de Poisson $[\nu(x)]$ y $[\nu(y)]$ calculados para todo el rango de composición del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ y del $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, respectivamente.

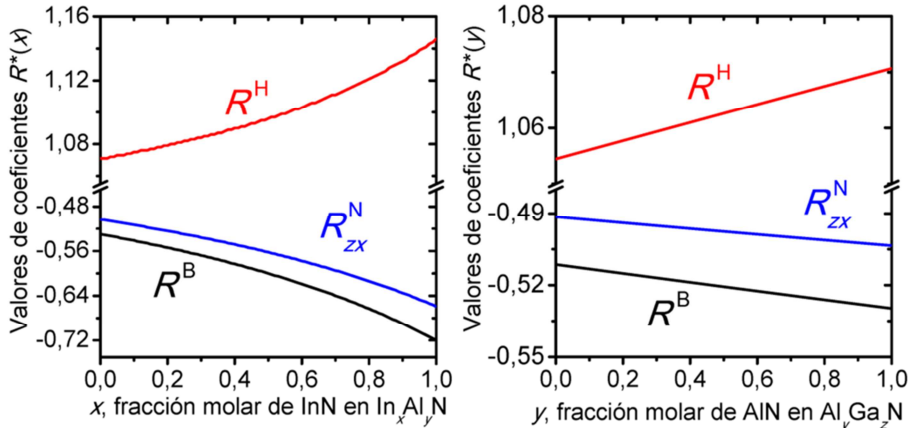


Figura 3.5. Coeficientes elásticos biaxial $[R^B(x)]$ y $[R^B(y)]$; hidrostático $[R^H(x)]$ y $[R^H(y)]$; y de Poisson $[R^N_{zx}(x)]$ y $[R^N_{zx}(y)]$, calculados para todo el rango de composición del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ y del $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, respectivamente.

De la misma forma, los coeficientes elásticos correspondientes a un cuaternario como el InAlGaIn se pueden calcular y representar gráficamente. Al añadir una nueva variable de composición, no obstante, las gráficas obtenidas serán tridimensionales. De esta forma, se obtiene n gráficas de superficie o volumen como las que se representan en la Figura 3.6, en la que se representa el coeficiente elástico biaxial $R^B(x,y,z)$ para todo el rango de composición de dicho cuaternario.

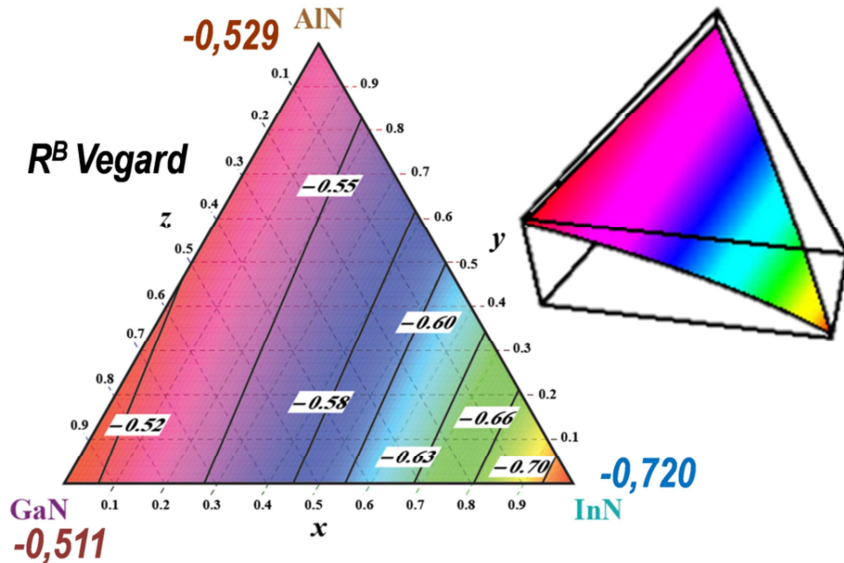


Figura 3.6. Coeficiente elástico biaxial para aleaciones ternarias y cuaternarias hexagonales $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, con $x + y + z = 1$, aplicando la ley de Vegard y los parámetros reticulares en la Tabla 3.1.

Se ha representado la superficie $R^B(x,y,z)$, precisamente, por ser éste el coeficiente más importante para los cálculos *a priori* de composición del nitruro a partir de las medidas experimentales de sus parámetros reticulares, como se verá en el siguiente apartado. La superficie muestra una curvatura tanto más pronunciada cuanto más porcentaje de InN le corresponde a la composición total, esto es esperable si se tienen en cuenta el comportamiento del coeficiente R^B mostrado en la Figura 3.5, dada la mayor diferencia entre los C_{ij} del InN respecto a los del AlN (y del GaN^[Loz08]), que entre los respectivos C_{ij} del AlN y el GaN, como ya se ha comentado.

III.3. Cálculo de la composición de aleaciones III-N a partir de sus parámetros reticulares.

Teniendo en cuenta los posibles estados de deformación para una estructura tipo wurtzita crecida sobre un sustrato polar y al considerar la teoría elástica para medios anisótropos, que será tanto más aplicable a estos nitruros cuanto mayor sea su calidad cristalina, se debería poder calcular la composición de capas de aleaciones ternarias y cuaternarias a partir de medidas experimentales de las distancias interplanares de su estructura cristalina. En el caso de capas ternarias, la medida de uno sólo de sus parámetros reticulares (a o c) es suficiente si la red estuviese completamente relajada. Sin embargo, es necesario determinar ambos parámetros en el caso de capas deformadas biaxialmente. Como se comentó en el apartado I.1.5 del capítulo 1, si la estructura está totalmente relajada, se cumplirán las igualdades $a = a_0(x,y,z)$ y $c = c_0(x,y,z)$. En caso contrario, hay que recurrir al supuesto de que, si no hay presencia de tensiones hidrostáticas y la aleación es estequiométrica respecto al nitrógeno (el 50%) y elementos del grupo III (el otro 50%), el coeficiente elástico de deformación biaxial (R^B) y el coeficiente experimental de las tensiones perpendiculares (R^S) toman valores idénticos, esto es, se cumple la igualdad que se presenta en la ecuación 3.6.

$$\frac{c - c_0(x, y, z)}{c_0(x, y, z)} \cdot \frac{a_0(x, y, z)}{a - a_0(x, y, z)} = -2 \frac{C_{13}(x, y, z)}{C_{33}(x, y, z)} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Por lo tanto, una vez medidos los parámetros reticulares a y c de una capa de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, y aplicando la ley de Vegard para la determinación de las constantes de red y elásticas, como se expuso en

el apartado anterior, es posible calcular la composición (x , y , z), siempre y cuando se tenga en cuenta que ha de cumplirse:

- $x + y + z = 1$.
- En el caso de aleaciones ternarias: $z = 0$ (InAlN); $y = 0$ (InGaN); $x = 0$ (AlGaIn).
- En el caso de aleaciones cuaternarias: que se disponga de un valor aproximado (de partida para los cálculos) de una relación cualquiera x/y , y/z o x/z . Un proceso de fabricación de alta calidad para el que se cuente con una amplia experiencia, podría permitir, mediante el control adecuado de los flujos de precursores de los elementos III aportados, obtener una buena estimación del valor nominal relativamente fiable para una de estas relaciones^[Lim10,Gro11]. En el caso de esta tesis, para el cálculo de las composiciones de cuaternarios examinados se usan las relaciones y/z nominales aportadas por los crecedores.

Por tanto, esta sección se centra en demostrar que para las aleaciones III-N de las muestras estudiadas en esta tesis ocurre una coincidencia entre las composiciones calculadas y las medidas experimentalmente, lo que a la vez es una confirmación de la bondad de las constantes de red y elásticas usadas para los semiconductores III-N binarios, y de la buena calidad estructural y homogeneidad composicional de las aleaciones.

En primer lugar, para ver el efecto que $R^B(x,y,z)$ tiene en el caso de aleaciones deformadas, la ecuación 3.6 se puede transformar en la ecuación 3.7.

$$a = \left[R^B(x,y,z) \frac{a_0(x,y,z)}{c_0(x,y,z)} \right] \cdot c + \left[(R^B(x,y,z) - 1) \cdot a_0(x,y,z) \right] = F \cdot c + S \quad \text{Ec. 3.7}$$

Esta ecuación permite aislar los parámetros reticulares a y c medidos, ya que la forma de las superficies F y S en dicha ecuación dependen de la superficie $R^B(x,y,z)$.

Es de reseñar que en el pasado muchos investigadores basaron sus estimaciones indirectas de composiciones de aleaciones III-N en datos inexactos o hipótesis inapropiadas, o realizaron la conjetura de igualar el valor de R^S a un coeficiente que era distinto a R^B . Se ha podido comprobar, no obstante, que esto puede conducir a grandes errores en la estimación, debido a distintas razones^[Mor09] como: (i) el uso de

parámetros reticulares relajados incorrectos o de constantes elásticas C_{ij} para el InN, el GaN y el AlN demasiado alejadas de los valores medios^[Sch99,Mad01,Zor01]; (ii) obtener valores de $R^B(x,y,z)$ de la aleación III-N mediante la aplicación de la ley de Vegard a los R^B de InN, GaN y/o AlN^{*}, en lugar de interpolar linealmente las constantes elásticas^[Gor00,Vic03,Mor09ii]; (iii) malinterpretar los distintos coeficientes elásticos por uso de una nomenclatura confusa^[Wan06,Yam08]; (iv) hacer uso del coeficiente de Poisson isótropo, R^N_{zx} , en lugar de R^B ^[Per97,Ang97,Met97]; (v) considerar que los módulos de Poisson son nulos o invariantes para composiciones variables^[Met97,Ste01]; (vi) calcular composiciones directamente por fotoluminiscencia^[Kel96,Kim08]; o (vii) tener en cuenta los parámetros de *bowing* en las ecuaciones de cálculo^[Lio05,Lio05ii,Lor06,Dar08].

Por otro lado, como se comentó en el apartado anterior, el modelo de Williams y colaboradores también es usado con cierta frecuencia para determinar composiciones. Para una aleación de hasta tres componentes binarios, según este modelo, las constantes de red, para aleaciones ternarias y cuaternarias relajadas, vienen dadas por

$$d_0^{Will} = d_0(x,y,z) = \frac{yxT_{12}(u) + yT_{23}(v) + xzT_{13}(w)}{xy + yz + xz} \quad \text{Ec. 3.8}$$

donde $T_{ij}(s) = sB_j + (1-s)B_i$ (con $s = u, v, w$) es el parámetro reticular relajado del semiconductor III-N ternario resultante de alear los compuestos i y j , con parámetros reticulares relajados B_i y B_j , respectivamente. Además, las variables (u, v, w) en la ecuación 3.8 surgen, a partir de las composiciones (x, y, z) , del cambio de variable $u = (1-x+y)/2$; $v = (1-y+z)/2$; y $w = (1-x+z)/2$. Es de reseñar que si se aplican estas ecuaciones al caso de una aleación ternaria o cuaternaria, se obtienen idénticos resultados que si se aplica el modelo de Vegard, en cuanto a cálculo de parámetros reticulares relajados y constantes elásticas de aleaciones III-N y, por tanto, también los mismos resultados respecto a la composición. Por consiguiente, y siendo más compleja la aplicación de esta “regla de Williams” que la ley de Vegard (ecuaciones 3.4 y 3.5), se debe considerar que la regla de Williams es redundante respecto a la ley de Vegard.

* Nótese que el comportamiento de estos coeficientes, como se observa en las Figuras 3.5 y 3.6, no es lineal respecto a la composición.

Aún más, la aplicación de la regla de Williams, debido a sus varios cambios de variables, es confusa y puede llevar fácilmente a cometer errores en los cálculos de composiciones, cosa que se puede evitar usando las ecuaciones más simples de la ley de Vegard. Más concretamente, la ecuación de Williams para el parámetro reticular de una aleación ternaria $T_{ij}(s) = sB_j + (1-s)B_i$, es similar en forma a la de Vegard (ecuación 3.4, donde, por ejemplo, se tome $z = 0$, de forma que se tiene $y = 1 - x$), salvo por el hecho de que las constantes B_i y B_j se encuentran intercambiadas. Así, si se usara por error una expresión tal como $T_{ij}(s) = sB_i + (1-s)B_j$, por similitud a la ley de Vegard, en la que, por otra parte, está basado el modelo de Williams y colaboradores, se obtendrían valores de parámetros reticulares relajados y R^B tal y como los que se muestran en la Figura 3.7.

A diferencia de las superficies obtenidas usando la ley de Vegard (Figuras 3.2 y 3.6), que presentan variaciones continuas respecto al cambio de composición, las superficies de la Figura 3.7 muestran cambios abruptos en sus curvaturas que implican que, si se comete el error indicado al hacer uso del método de Williams, para distintos valores de composición (en ciertos casos) se podrían obtener coeficientes elásticos y constantes de red con el mismo valor. Además, en la Figura 3.8 se representan las superficies F y S definidas en la ecuación 3.7 que se obtendrían de aplicar el modelo de Williams*, y se compara con las mismas superficies en el caso de aplicar adecuadamente el modelo de Vegard. Se observa que ambos modelos claramente diferirían para el caso de ternarios†, y dicha diferencia aumenta cuanto más se aproxima la composición a cualquiera de la de los compuestos binarios, esto es, composiciones correspondientes a las esquinas de las superficies: x , y o $z \approx 1$. Es más, estas superficies sólo son coincidentes en un rango muy restringido de composiciones, situadas en los puntos de contacto de ambas superficies F-V y F-W o S-V y S-W, donde F y S se obtienen a partir de la ecuación 3.7, y las ecuaciones correspondientes a la ley de Vegard (en cuyo caso, la superficie se denota con una “V”, en la Figura 3.8), y a la regla de Williams (especificándose, con una “W”, la superficie así obtenida, y presentada en la misma figura).

* En la forma intencionadamente errónea, empleando la ecuación $T_{ij}(s) = sB_i + (1-s)B_j$, como se ha indicado.

† Excepto para composiciones intermedias (x , y o $z \approx 0,5$).

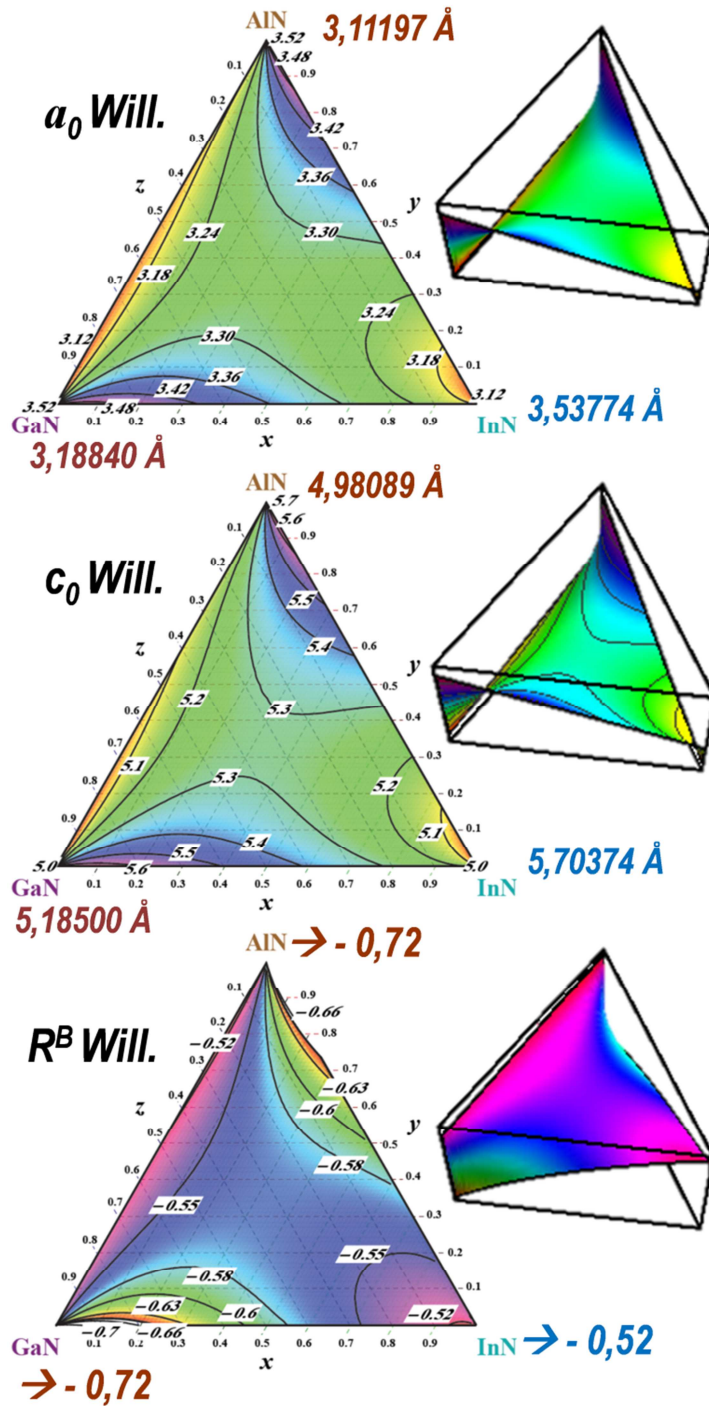


Figura 3.7. Parámetros reticulares relajados y coeficiente elástico biaxial para todo el rango de composiciones del $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_2\text{N}$, calculados con el método de Williams (usando la ecuación 3.8 y la interpretación intencionadamente errónea $T_{ij}(s) = sB_i + (1-s)B_j$).

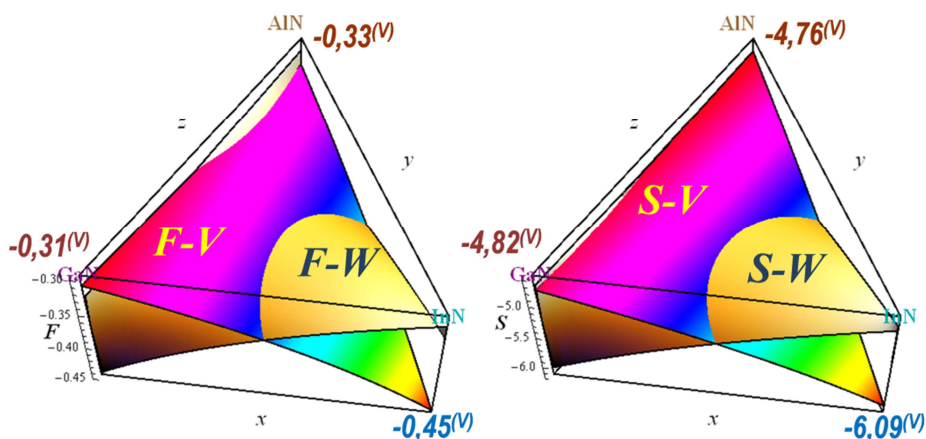


Figura 3.8. Superficies F y S (ecuación 3.7) para todo el rango de composiciones del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, calculadas con los métodos de (i) Vegard (V); y (ii) Williams y colaboradores, usando $T_{ij}(s) = sB_i + (1-s)B_j$ (W).

En cualquier caso, aún aplicando la regla de Williams con $T_{ij}(s) = sB_j + (1-s)B_i$, hay que señalar que existe un error teórico en los fundamentos de esta regla. Las variables u , v y w^* , que se pueden entender como las fracciones molares de los ternarios InAlN , AlGaIn e InGaIn , respectivamente, y que están representadas como los lados de un triángulo equilátero^[Wil78], tienen un valor máximo de 1. En dicho triángulo, las fracciones molares (x,y,z) de los compuestos binarios se obtienen como las longitudes de las líneas que, siendo perpendiculares a cada lado del triángulo, se encuentran en un punto central. Teniendo en cuenta que el teorema de Viviani^[Abb10] establece que la suma de las tres distancias que van desde un punto interno trazando una perpendicular hasta cada uno de los lados de un triángulo equilátero es igual a la altura h del triángulo, se cumpliría que $x + y + z = h$, por lo que (ya que se debe cumplir necesariamente que $x + y + z = 1$) la altura de dicho triángulo resulta ser igual a la unidad. Sin embargo, esto es imposible, ya que, como se ha comentado, es una condición necesaria en el modelo de Williams que la longitud de los lados del triángulo equilátero (valor máximo de u , v y w) sea 1.

El hecho de que, aún así, el modelo de Williams y colaboradores permita obtener valores correctos se debe a que los cambios de

* Donde, como se indicó previamente, $u=(1-x+y)/2$; $v=(1-y+z)/2$; y $w=(1-x+z)/2$.

variables propuestos por Williams llevan, al fin y al cabo, a iguales resultados que si se aplicara la ley de Vegard, lo que no implica que las consideraciones teóricas sobre las que se apoya la regla de Williams sean correctas.

Para contrastar los cálculos teóricos con datos experimentales, se emplearon 20 muestras distintas (denotadas de S1 a S20) de capas III-N ternarias y cuaternarias de estructura wurtzita de alta calidad. Estas muestras incluyen (i) cinco capas (S1 a S5) de InGaN crecidas por PAMBE, (ii) siete capas (S6 a S12) presentadas en la Tabla 2.1 del capítulo 2 (con la notación M3, M4, M6-M9, M12), y (iii) ocho capas (S13 a S20) de InAlGaN crecidas por MOCVD. Se advierte que trece de estas muestras no están incluidas en la Tabla 2.1 por no haber sido objeto directo de investigación mediante TEM dentro de la presente tesis, aunque sirven para sustentar con más solidez el mensaje presentado en este apartado. En la literatura científica se explican en más profundidad las condiciones de crecimiento, estructuras y técnicas caracterización referentes a las muestras S1 a S5^[Mor09,Sal12] y S13 a S20^[Kho09,Reu11,Sak11,Reu11ii]. En la Tabla 3.5 se recogen los espesores de las capas de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ estudiadas en estas muestras, así como los valores experimentales de las constantes de red a y c , obtenidos mediante SAED (S1 a S5) y XRD (S6 a S20). En estas muestras se obtiene experimentalmente la composición mediante EDX en modo STEM, en el caso de las muestras S1 a S12; y por espectroscopía de retrodispersión Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, RBS), para las muestras S13 a S20. Nótese que existen pocos grupos de investigación que controlen el crecimiento de cuaternarios con tanta fiabilidad que el conjunto de estos resultados, fruto de la colaboración entre la Universidad de Cádiz y grupos alemanes ha sido publicado recientemente^[Mor13].

Las conclusiones de este apartado se recogen en la Tabla 3.6, junto con los cálculos para (x, y, z) a partir de la ecuación 3.6 y aplicando (i) la ley de Vegard y (ii) la regla de Williams, suponiendo que se usara erróneamente $T_{ij}(s)=sB_i+(1-s)B_j^*$. Como se ha comentado, distintos valores de composición obtenidos de este modo para la regla de Williams, pueden dar lugar a iguales valores de a_0 , c_0 y R^B . Es decir, calcular de este modo los valores de las fracciones molares (x, y, z) ,

* Ya que, como se ha comentado, la regla de Williams está basada en la ley de Vegard, por lo que replica sus resultados en caso de aplicarse los cambios de variables tal y como la regla indica.

puede llevar a más de una solución para cada caso, por lo que habría que descartar al menos una de ellas. En los casos en que esto ocurre, se presenta la solución más alejada de la realidad, entre paréntesis, en la Tabla 3.6.

Tabla 3.5. Valores experimentales de espesor y parámetros reticulares de las capas $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ en las muestras S1 a S20. Se indica la correspondencia con las muestras en la Tabla 2.1 del capítulo 2 de la presente tesis.

Muestra	Barrera	Espesor (nm)	a (Å)	c (Å)
S1	InGaN	25	3,2753	5,4445
S2	InGaN	25	3,3456	5,4624
S3	InGaN	25	3,3678	5,5470
S4	InGaN	25	3,4142	5,5663
S5	InGaN	25	3,4677	5,6115
S6 (M3)	InAlN	48	3,1889	5,1104
S7 (M4)	InAlN	45	3,1853	5,1318
S8 (M9)	InAlGaN	20	3,1820	5,0777
S9 (M6)	InAlGaN	50	3,1854	5,1026
S10 (M7)	InAlGaN	45	3,1811	5,0865
S11 (M8)	InAlGaN	45	3,1924	5,1176
S12 (M12)	AlGaN	20	3,1863	5,1488
S13	InAlGaN	75	3,1834	5,1599
S14	InAlGaN	130	3,1835	5,1207
S15	InAlGaN	107	3,1793	5,0780
S16	InAlGaN	40	3,1816	5,1010
S17	InAlGaN	40	3,1851	5,1891
S18	InAlGaN	40	3,2324	5,2245
S19	InAlGaN	40	3,3171	5,3107
S20	InAlGaN	40	3,3558	5,3722

Como se aprecia en la Tabla 3.6, existe un alto grado de coincidencia, incluso explicable dentro del error de medida, entre los resultados experimentales y los calculados mediante la ley de Vegard aplicada a los parámetros reticulares y a las constantes elásticas, por lo que la correcta aplicación de dicha ley, evitando los errores e hipótesis inexactas más comunes anteriormente comentados, debe considerarse como la mejor manera de deducir *a priori* las composiciones de capas relajadas y deformadas de aleaciones ternarias de compuestos III-N, mientras que otros métodos, como el de Williams y colaboradores, o interpolaciones de coeficientes no lineales, pueden llevar fácilmente a error o estar basados en hipótesis incorrectas, aunque ajusten medidas experimentales presentadas en

trabajos más antiguos, lo que se puede explicar por el hecho de que dichas medidas fueron tomadas en materiales que no tenían una calidad tan alta como la que se consigue en la actualidad.

Tabla 3.6. Valores experimentales y calculados (mediante la ley de Vegard y la regla de Williams con $T_{ij}(s) = sB_j + (1-s)B_i$) para la composición de las capas $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ de las muestras S1 a S20.

Muestra	$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ Experimental			$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ Ley de Vegard			$\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ Regla de Williams		
	x (%)	y (%)	z (%)	x (%)	y (%)	z (%)	x (%)	y (%)	z (%)
S1	42	0	58	40,37	0	59,62	59,63	0	40,37
S2	51	0	49	50,16	0	49,84	49,84	0	50,16
S3	62	0	38	62,39	0	37,61	37,61	0	62,39
S4	70	0	30	69,89	0	30,11	30,11	0	69,89
S5	81	0	20	81,27	0	18,73	18,73	0	81,27
S6	18	82	0	17,99	82,01	0	82,03	17,97	0
S7	20	80	0	19,64	80,36	0	80,38	19,62	0
S8	0	39	61	0	42,01	57,99	0	57,99	42,01
S9	10	67	23	11,37	65,98	22,65	86,02	10,41	3,57
S10	1	42	57	0,99	42,00	57,01	1,77 (98,66)	41,67 (0,57)	56,56 (0,77)
S11	4	39	57	4,90	38,64	56,46	3,53 (93,31)	39,19 (2,72)	57,28 (3,97)
S12	7	34	59	6,61	34,14	59,25	4,81 (90,96)	34,80 (3,30)	60,39 (5,74)
S13	2	23	75	3,85	22,57	73,58	4,61 (93,34)	40,90 (2,81)	55,87 (3,85)
S14	3	41	56	4,87	40,21	54,92	3,23 (93,34)	40,90 (2,81)	55,87 (3,85)
S15	3	56	41	4,18	55,32	40,50	94,47	3,19	2,34
S16	6	56	38	7,24	55,26	37,50	0,68 (90,40)	59,17 (5,72)	40,15 (3,88)
S17	14	53	33	16,96	51,17	31,87	4,29 (76,79)	58,98 (14,31)	36,73 (8,90)
S18	25	45	30	24,37	45,38	30,25	9,22 (64,68)	54,47 (21,19)	36,31 (14,13)
S19	41	34	25	40,31	34,39	25,30	54,60	46,41	18,46
S20	45	35	20	50,89	31,25	17,86	63,14	49,11	10,54

III.4. Espesor crítico de compuestos y aleaciones III-N sobre el plano basal de GaN.

Como se explicó en el apartado I.1.5 del capítulo 1, una capa que va creciendo a la vez que sufre una deformación elástica, al superar un cierto espesor crítico h_c (CLT), relaja las tensiones y recupera sus parámetros reticulares intrínsecos. Precisamente, los modelos y las ecuaciones 1.5, presentados en el capítulo 1, permiten deducir dicho espesor en cada caso concreto de semiconductores III-N. No obstante, ya que los factores en dicha ecuación dependen de las distancias entre átomos en la celda unidad y/o de las propiedades elásticas de la estructura cristalina para la que se calcula el CLT, y, como se ha visto en el presente capítulo, estos dependen, a su vez, de la composición, las ecuaciones 1.5 se pueden reformular para el caso de capas ternarias y cuaternarias $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, como se presenta en las ecuaciones 3.8. Para estos cálculos es además de especial relevancia la influencia del factor $\nu_{zx}(x,y,z)$ que depende de las constantes elásticas y por tanto, van a venir definidos, a diferencia de cálculos anteriores, por la selección estadística de C_{ij} de los compuestos binarios que se proponen en las Tablas 3.2 y 3.4.

$$h_c^{MB}(x,y,z) = \frac{b(x,y,z)(1 - \cos^2(\theta(x,y,z)\nu(x,y,z)))}{8\pi(1+\nu(x,y,z))f(x,y,z)\cos^2\lambda(x,y,z)} \ln\left(\frac{4h_c(x,y,z)}{b(x,y,z)}\right)$$

$$h_c^{PB}(x,y,z) = \frac{1}{16\sqrt{2}\pi} \left(\frac{1-\nu(x,y,z)}{1+\nu(x,y,z)}\right) \left(\frac{1}{f^2(x,y,z)}\right) \left(\frac{b^2(x,y,z)}{a_0(x,y,z)}\right) \ln\left(\frac{h_c(x,y,z)}{b(x,y,z)}\right) \quad \text{Ec.3.8}$$

$$h_c^F(x,y,z) = \left(\frac{b(x,y,z)\cos\lambda(x,y,z)}{2f(x,y,z)}\right) \left(1 + \frac{1 - (1 - \cos^2(\theta(x,y,z)\nu(x,y,z)))}{4\pi(1+\nu(x,y,z))\cos^2\lambda(x,y,z)}\right) \ln\left(\frac{h_c(x,y,z)}{b(x,y,z)}\right)$$

A pesar de que todas estas formulaciones se realizaron en su origen considerando sistemas cúbicos isótropos y asumiendo tensiones uniaxiales*, si se asume que los nitruros hexagonales crecidos sobre planos (0001) de otros materiales hexagonales con buena calidad cristalina son mayormente isótropos en sus planos basales, y que será ahí donde se sitúen las dislocaciones de desajuste, es posible considerar como válidos estos modelos, siempre y cuando se escojan cuidadosamente los correspondientes sistemas de deslizamiento y líneas de dislocación. En este sentido, en el caso de sistemas III-N

* Por lo que un modelo bidimensional que considerara coeficientes de deformación biaxiales (R^N o R^B) podría arrojar resultados mejorados.

hexagonales polares, la tensión resultante crítica en los planos basal y prismático sería nula durante el crecimiento, lo que implicaría que el deslizamiento de las dislocaciones se realizarán en sistemas que contemplen un plano piramidal^[Sri03].

Para comprobar la utilidad de estos modelos y cuál puede ser el más adecuado, se han construido las gráficas de las Figuras 3.9 y 3.10, con las representaciones gráficas de $h_c(x,y,z)$, para distintos modelos, frente a la composición variante del $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$ depositado sobre GaN (0001) para los planos de deslizamiento, vectores de Burgers y líneas de dislocación que cumplen con mayor probabilidad las condiciones de deslizamiento de un plano piramidal (opción 1: plano $\{11\bar{2}2\}$, $\vec{b}_1 = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$; opción 2: plano $\{10\bar{1}1\}$, $\vec{b}_2 = \frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$; opción 3: plano $\{10\bar{1}2\}$, $\vec{b}_3 = \langle 10\bar{1}1 \rangle$; opción 4: plano $\{1\bar{2}11\}$, $\vec{b}_4 = \frac{1}{3}\langle \bar{2}113 \rangle$). Además, las curvas obtenidas se contrastan con valores experimentales de espesor crítico de InGaN sobre GaN^[Par99,Mor09iii]. Se puede comprobar, como se ha comentado anteriormente, que el modelo de Fischer (modificado para sistemas hexagonales) es el que más se aproxima a la determinación del CLT de capas de $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$, y, por lo tanto, se ha elegido en lo sucesivo como modelo CLT aplicable a otras capas de nitruros semiconductores del grupo III.

Los modelos CLT también pueden ser de gran utilidad para calcular la composición adecuada para las aleaciones ternarias y cuaternarias de semiconductores III-N, tal que crezcan como epicapas pseudomórficas y relajadas sobre capas gruesas de GaN polar. Como se desprende de la ley de Vegard (ecuación 3.4), es imposible, independientemente de la composición seleccionada, obtener capas LM de los ternarios InGaN o AlGaN crecidas sobre GaN (0001). Sin embargo, esto sí puede ocurrir en el caso del InAlN, como se observa en la Figura 3.11, en la que se muestra el espesor crítico calculado según el modelo de Fischer para todo el rango de composiciones del $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$, $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ y $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ (las curvas CLT están representadas respecto a x , para el $\text{In}_x\text{Ga}_z\text{N}$ y el $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$; y respecto a y , para el $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$), considerando la opción 3 de combinación de dislocaciones de desajuste y planos de deslizamiento a la que hace referencia la Figura 3.9, ya que es la que más se ajusta a los valores experimentales de CLT indicados en la misma figura. Así, el $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ se puede crecer relajado y pseudomórfico respecto al GaN polar, con un espesor teóricamente infinito, para una composición de $x \approx 0,18$; que es,

precisamente, el valor que se obtendría en caso de aplicar la ley de Vegard con $a_0^{\text{epicapa}} = a_0^{\text{GaN}}$, y los datos en la Tabla 3.1, a los cálculos composicionales explicados en este capítulo.

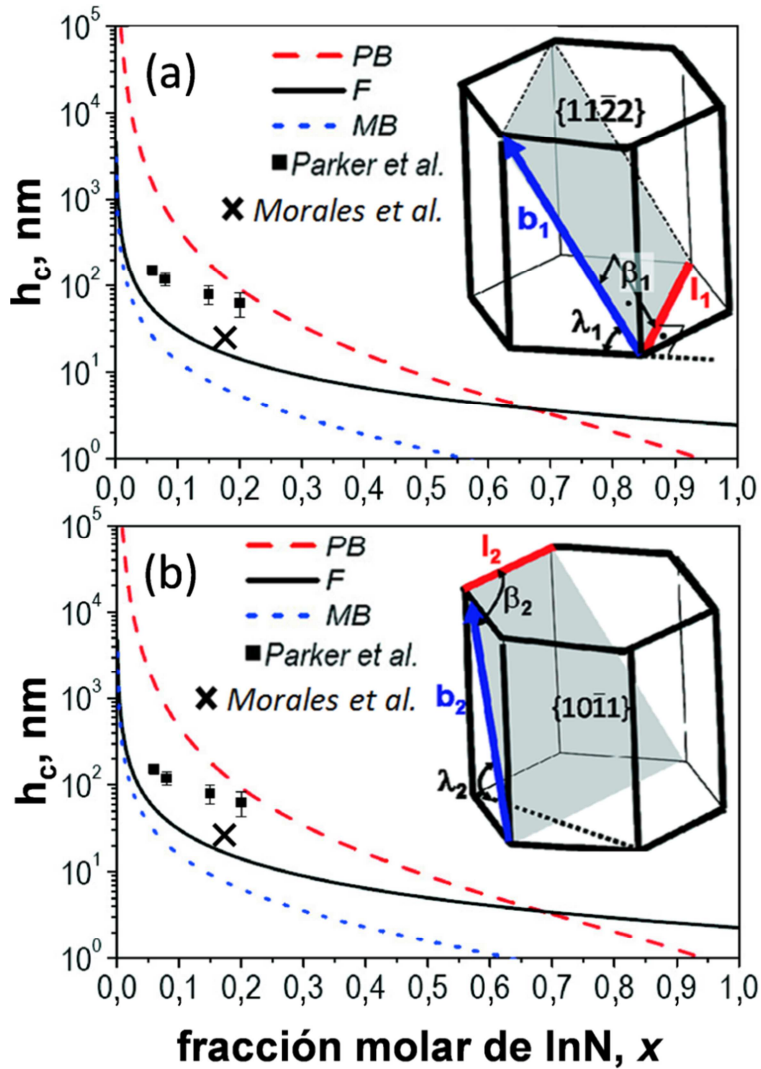


Figura 3.9. Modelos CLT para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sobre GaN (0001) frente a la composición y para distintos sistemas de deslizamiento comentados: opciones 1 (a), y 2 (b).

Por otra parte, en la Figura 3.12 se recoge la superficie de espesor crítico correspondiente al $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ sobre GaN polar, aplicando el modelo de Fischer. De nuevo, al introducir un nuevo grado de libertad en la composición, la representación gráfica pasa de ser una curva bidimensional, como en la Figura 3.11, a una superficie tridimensional, acotada a un volumen de base triangular (dado que se ha de cumplir

que $x + y + z = 1$). Así, en dicha figura, se observa la condición para crecer, sobre GaN polar, una capa pseudomórfica, respecto a la red cristalina de dicho GaN, y relajada $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, con un espesor teóricamente infinito. Esto se consigue manteniendo la relación de composición $y/x = 4,5076$. Se observa, por tanto, como, para aleaciones cuaternarias, hay una mayor libertad en el diseño composicional, respecto a las ternarias, permitiendo obtener para distintas composiciones, siempre que se cumpla la relación comentada, capas LM sobre GaN.

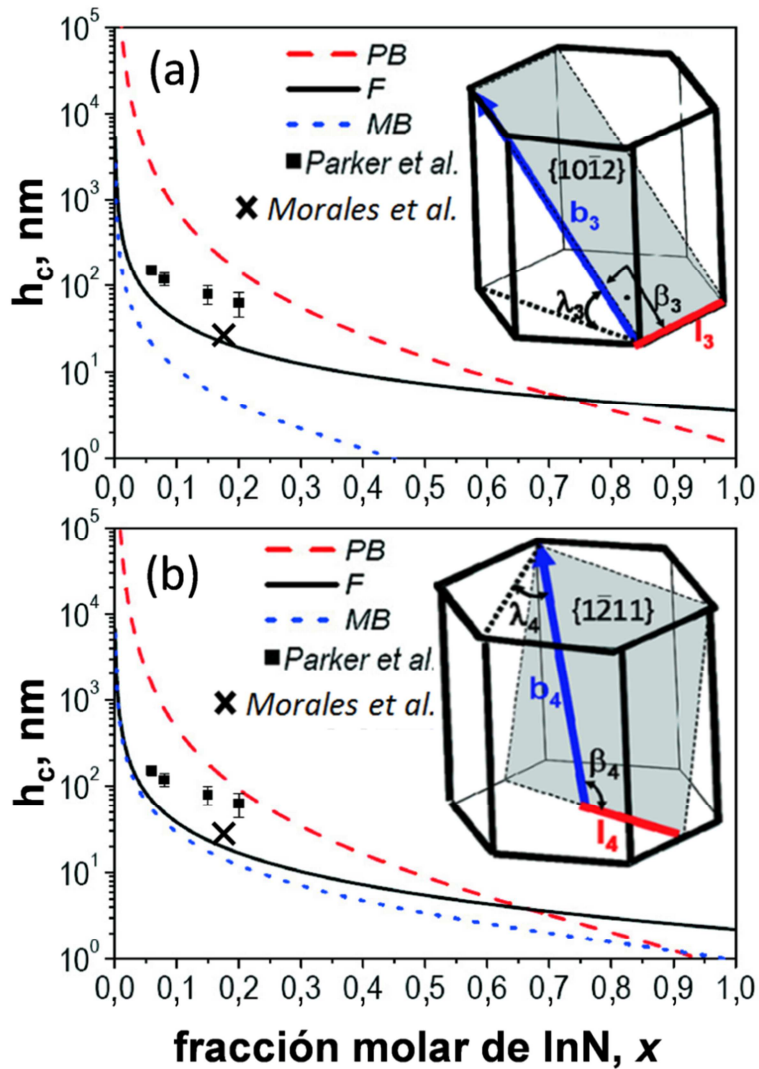


Figura 3.10. Modelos CLT para el $\text{In}_x\text{Ga}_2\text{N}$ sobre GaN (0001) frente a la composición y para distintos sistemas de deslizamiento comentados: opciones 3 (a), y 4 (b).

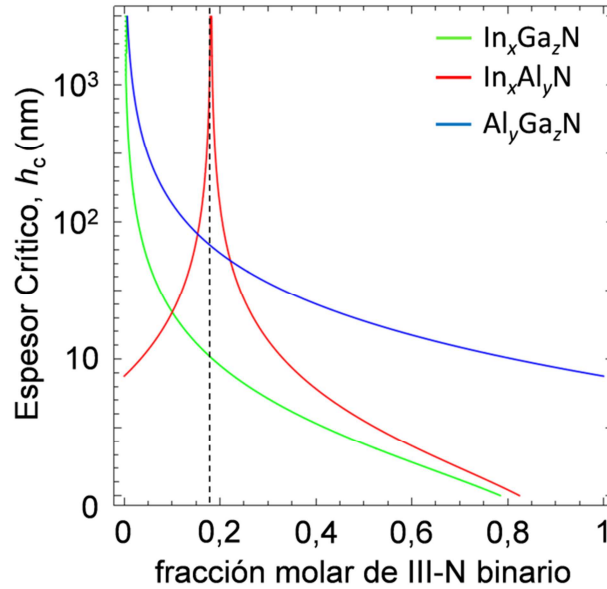


Figura 3.11. Representación gráfica del modelo de CLT de Fischer para aleaciones ternarias (In,Al,Ga)N sobre GaN polar en función de fracciones molares de sus componentes binarios (%InN en InGaN e InAlN, %AlN en AlGaN). La línea de puntos vertical indica la composición para crecimiento LM ($x \approx 0,18$) en el caso del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$.

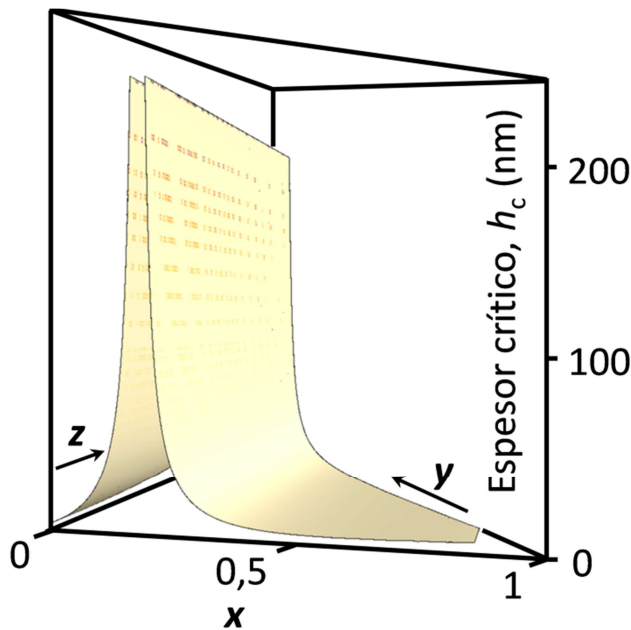


Figura 3.12. Representación gráfica en vistas de perfil (a) y superior (b) del modelo de CLT de Fischer et al. para $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ sobre GaN polar en función de x e y ($z = 1 - x - y$).

III.5. Bibliografía.

- [Abb10] E. Abboud, Coll. Math. J., 3, 203 (2010).
- [Ada93] S. Adachi, "Properties of Aluminum Gallium Arsenide", Ed. Short Run Press Ltd, Reino Unido (1993).
- [Ang97] H. Angerer, D. Brunner, F. Freudenberg, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Höpler, T. Metzger, E. Born, G. Dollinger, A. Bergmaier, S. Karsch, H. J. Körner, Appl. Phys. Lett., 71, 1504 (1997).
- [Aum99] M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh, S. M. Bedair, Appl. Phys. Lett., 75, 3315 (1999).
- [Azu96] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, J. Phys. Condens. Matter, 8, 3111 (1996).
- [Bev93] P. Bevington, D. K. Robinson, "Data reduction and error analysis for the physical sciences", Ed. McGraw Hill, Estados Unidos (1993).
- [Bre11] H. Bremers, A. Schwiegel, L. Hoffmann, H. Jönen, U. Rossow, J. Thalmer, J. Zweck, A. Hangleiter, Phys. Stat. Sol. B, 248, 616 (2011).
- [Bru11] V. N. Brudnyi, A. V. Kosobutsky, N. G. Kolin, Phys. Sol. Stat., 53, 679 (2011).
- [Bu03] G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L. J. Schowalter, S. Schujman, R. Gaska, IEEE Electron. Lett., 39, 755 (2003).
- [Bu06] G. Bu, D. Ciplys, M. Shur, L. J. Schowalter, S. Schujman, y R. Gaska, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 53, 251 (2006).
- [Car12] D. Carvalho, F. M. Morales, Microsc. and Microan., 18, 638 (2012).
- [Car96] L. Caro, C. Giannini, L. Tapfer, J. Appl. Phys., 79, 4101 (1996).
- [Car97] G. Carlotti, G. Gubbiotti, F. S. Hickernell, H. M. Liaw, G. Socino, Thin Sol. Films, 310, 34 (1997).
- [Cet12] S. S. Cetin, M. K. Ozturk, S. Ozelik, E. Ozbay, Cryst. Res. and Technol., 47, 824 (2012).
- [Che08] Q. Y. Chen, M. Xu, H. P. Zhou, M. Y. Duan, W. J. Zhu, H. L. He, Phys. B, 403, 1666 (2008).
- [Chi99] J. A. Chisholm, D. W. Lewis, P. D. Bristowe, J. Phys. Condens. Matter, 11 L235 (1999).
- [Cho12] J. H. Choi, S. Kumar, S. Y. Ji, S. Kanako, T. Hanada, R. Katayama, T. Matsuoka, "Materials Integration", (Editores T.

- Goto, Z. Y. Fu, L. M. Zhang) Ed. Trans. Tech. Publications, Key Eng. Materials Series, Vol. 508 (2012).
- [Con99] W. J. Conover, "Practical Nonparametric Statistics", Ed. Wiley, Alemania (1999).
- [Dar08] V. Darakchieva, M.Y. Xie, F. Tasnádi, I. A. Abrikosov, L. Hultman, B. Monemar, J. Kamimura, K. Kishino, Appl. Phys. Lett., 93, 261908 (2008).
- [Das11] A. Das, G. P. Dimitrakopoulos, Y. Kotsar, A. Lotsari, Th. Kehagias, Ph. Komninou, E. Monroy, Appl. Phys. Lett., 98, 201911 (2011).
- [Dav02] V. Y. Davydov, Semicond., 36, 41, (2002).
- [Dav98] V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, Phys. Rev. B, 58, 12899 (1998).
- [Dav99] S. Y. Davydov, A. V. Solomonov, Tech. Phys. Lett., 25, 601 (1999).
- [Deg98] C. Deger, E. Born, H. Angerer, O. Ambacher, M. Stutzmann, J. Hornsteiner, E. Riha, G. Fischerauer, Appl. Phys. Lett., 72, 2400 (1998).
- [Dri02] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, Phys. Stat. Sol. C, 1, 315 (2002).
- [Dua08] Y. Duan, G. Tang, L. Qin, L. Shi, Eur. Phys. J. B, 66, 211 (2008).
- [Emu12] S. Emura, S.-N. Mohd-Tawil, D. Krishnamurthy, H. Asahi, Phys. Stat. Sol. B, 249, 489 (2012).
- [Fat11] M. Fatmi, B. Ghebouli, M. A. Ghebouli, Z. K. Hieba, Phys. Scr., 83, 065702 (2011).
- [Gor00] L. Görgens, O. Ambacher, M. Stutzmann, C. Miskys, F. Scholz, J. Off, Appl. Phys. Lett., 76, 577.
- [Gro11] L. Groh, C. Hums, J. Bläsing, A. Krost, A. Dadgar, Phys. Stat. Sol. B, 248, 622 (2011).
- [Hsi12] C.-L. Hsiao, J. Palisaitis, M. Junaid, P. O. A. Persson, J. Jensen, Q.-X. Zhao, L. Hultman, L.-C. Chen, K.-H. Chen, J. Birch, Thin Sol. Films, 524, 113 (2012).
- [Jon11] H. Jönen, U. Rossow, H. Bremers, L. Hoffmann, M. Brendel, A. D. Dräger, S. Schwaiger, F. Scholz, J. Thalmair, J. Zweck, A. Hangleiter, Appl. Phys. Lett., 99, 011901 (2011).
- [Jon12] H. Jönen, H. Bremers, U. Rossow, T. Langer, A. Kruse, L. Hoffmann, J. Thalmair, J. Zweck, S. Schwaiger, F. Scholz, A.

- Hangleiter, *Semicond. Sci. Technol.*, 27, 024013 (2012).
- [Kam98] A. Kampfe, B. Eigenmann, O. Vöhringer, D. Löhe, *High Temp. Mater. Process.*, 2, 309 (1998).
- [Kar97] K. Karch, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B*, 56, 7404 (1997).
- [Kat94] R. Kato, J. Hama, *J. Phys. Condens. Matter*, 6, 7617 (1994).
- [Kaz07] M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader, P. Masri, *Phys. Stat. Sol. C*, 4, 204 (2007).
- [Kel96] S. Keller, B. P. Keller, D. Kopolnek, A. C. Abare, H. Masui, L. A. Coldren, U. K. Mishra, S. P. Den Baars, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 3147 (1996).
- [Key62] R.W. Keyes, *J. Appl. Phys.*, 33, 3371 (1962).
- [Kho09] L. R. Khoshroo, C. Mauder, H. Behmenburg, J. Woitok, W. Zander, J. Gruis, B. Reuters, J. Schubert, A. Vescan, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, *Phys. Stat. Sol. C*, 6, 470 (2009).
- [Kim08] H. J. Kim, Y. Shin, S. Y. Kwon, H. J. Kim, S. Choi, S. Hong, C. S. Kim, J. W. Yoon, H. Cheong, E. Yoon, *J. Cryst. Growth*, 310, 3004 (2008).
- [Kim96] K. Kim, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B*, 53, 16310 (1996).
- [Kou12] T. Koukoula, A. Lotsari, Th. Kehagias, G.P. Dimitrakopoulos, I. Häusler, A. Das, E. Monroy, Th. Karakostas, Ph. Komninou, *Appl. Surf. Sci.*, 260, 7 (2012).
- [Lai01] W. C. Lai, S. J. Chang, M. Yokoyam, K. K. Sheu, J. F. Chen, *IEEE Photon. Techn. Lett.*, 13, 559 (2001).
- [Lee08] S. N. Lee, H. S. Paek, H. Kim, K. K. Kim, Y. H. Cho, T. Jang, Y. Park, *J. Cryst. Growth*, 310, 3881 (2008).
- [Lee10] H. C. Lee, Y. K. Su, J. C. Lin, Y. C. Cheng, T. C. Li, K. J. Chang, *Sol. Stat. Electron.*, 54, 488 (2010).
- [Lep04] S. P. Lepkowski, J. A. Majewski, *Sol. Stat. Comm.*, 131, 763, (2004).
- [Lep05] S. P. Lepkowski, J. A. Majewski, G. Jurczak, *Phys. Rev. B*, 72, 245201 (2005).
- [Lep07] S. P. Lepkowski, J. A. Majewski, *Phys. Rev. B*, 75, 195303 (2007).
- [Lep11] S. P. Lepkowski, I. Gorczyca, *Acta Phys. Polon. A*, 119, 666 (2011).
- [Lim10] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, R. Quay, S. Müller, O. Ambacher, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 252108 (2010).

- [Lin11] Y. Lin, Z. Fang, Appl. Phys. A: Mat. Sci. and Processing, 103, 317 (2011).
- [Lio05] B. T. Liou, S. H. Yen, Y. K. Kuo, Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc., 81, 651 (2005).
- [Lio05ii] B. T. Liou, C. Y. Lin, S. H. Yen, Y. K. Kuo, Opt. Comm., 249, 217 (2005).
- [Lop07] M. Lopuszynski, J. Bartoszek, J. A. Majewski, Acta Phys. Polon. A, 112, 449 (2007).
- [Lor06] K. Lorenz, N. Franco, E. Alvees, I. Watson, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, Phys. Rev. Lett., 97, 08551 (2006).
- [Loz08] J. G. Lozano, "Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos", Tesis Doctoral, UCA (2008).
- [Mad01] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, (editores) "Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a – Lattice Parameters", Serie Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter, vol. 3/41A1a, ed. Springer, Alemania (2001).
- [Mán10] J. M. Mánuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, Acta Materialia, 58, 4120 (2010).
- [Mán11] J. M. Mánuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. C, 8, 2500 (2011).
- [Mán11ii] J. M. Mánuel, F. M. Morales, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, Cryst. Growth & Design, 11, 2588 (2011).
- [Mar03] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett., 83, 890 (2003).
- [Mar98] A. Marmalyuk, R. K. Akchurin, V. A. Gorbylev, Inorg. Mater., 34, 833, (1998).
- [Mas51] F. J. Massey, J. Am. Stat. Assoc., 46, 68 (1951).
- [McN93] L. E. McNeil, M. Grimsditch, R. H. French, J. Am. Ceram. Soc., 76, 1132 (1993).
- [Mei07] T. Mei, J. Appl. Phys., 101, 013520 (2007).
- [Met97] T. Metzger, Tesis Doctoral, Munich Technical University (1997).
- [Moo74] R. L. Moon, G. A. Antypasj, L. W. James, J. Electron. Mater., 3, 635 (1974).

- [Mor07] M. A. Moram, Z. H. Barber y C. J. Humphreys, J. Appl. Phys., 102, 023505 (2007).
- [Mor08] H. Morkoç, "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices", Ed. Wiley-VCH, Alemania (2008).
- [Mor09] F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla y O. Ambacher, Acta Mater., 57 5681 (2009).
- [Mor09ii] M. A. Moram, M. E. Vickers, Rep. Prog. Phys., 72, 036502 (2009).
- [Mor09iii] F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, V. Lebedev, S. Haugth-Frank, V. Cimalla, O. Ambacher, "The critical composition thickness of 25 nm thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ epilayers on GaN: $x = 0.175$ ", E-MRS Spring Meeting-2009, JP-47, Francia. Junio 2009.
- [Mor13] [Mor13] F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, B. Reuters, H. Kalisch, A. Vescan, J. Phys. D: Appl. Phys., 46, 245502 (2013).
- [Mül12] M. Müller, G. D. W. Smith, B. Gault, C. R. M. Grovenor, Acta Materialia, 60, 4277 (2012).
- [Ng09] S. S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan, W. Acad. Sci. Engin. Techn., 31, 185 (2009).
- [Ng10] S. S. Ng, S. C. Lee, S. K. Mohd-Bakhori, Z. Hassan, H. Abu Hassan, V. A. Yakovlev, N. N. Novikova, E. A. Vinogradov, Opt. Exp., 18, 10354 (2010).
- [Nye57] J.F. Nye, "Physical Properties of Crystals", Ed. Oxford University Press, Reino Unido (1957).
- [Oha08] Y. Ohashi, M. Arakawa, T. Tanaka, S. Yoshida, K. Asano, Appl. Phys. Exp., 1, 077004 (2008).
- [Pan07] D. K. Pandey, D. Singh, R. R. Yadav, Appl. Acoust., 68, 766 (2007).
- [Par99] C. A. Parker, J. C. Roberts, S. M. Bedair, M. J. Reed, S. X. Liu, N. A. El-Masry, Appl. Phys. Lett., 75, 2776 (1999).
- [Pas03] W. Paszkowicz, R. Cerny, S. Krukowski, Podwer Diffr., 18, 114 (2003).
- [Pas04] W. Paszkowicz, S. Podsiadlo, R. Minikayev, J. All. Comp., 382, 100 (2004).
- [Pen96] T. Peng, J. Piprek, Electron. Lett., 32, 2285 (1996).
- [Per02] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, M. E. White, E. Alves, A. D. Sequeira, N. Franco, Mat. Sci. Engin. B, 93, 163 (2002).

- [Per97] W. G. Perry, T. Zheleva, M. D. Bremser, R.F. Davis, W. Shan, J. J. Song, *J. Electron. Mater.*, 26, 224 (1997).
- [Pur07] J. A. Purton, M. Y. Lavrentiev, N. L. Allan, *Mater. Chem. Phys.*, 105, 179 (2007).
- [Ree01] R.R. Reeber y K. Wang, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 6, 3, (2001).
- [Ree96] R. R. Reeber, K. Wang, *J. Electron. Mater.*, 25, 63 (1996).
- [Reu11] B. Reuters, A. Wille, B. Höllander, N. Ketteniss, C. Mauder, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan, "Growth studies on quaternary AlInGaN layers with various Compositions", 9th International Conference on Nitride Semiconductors, Ref. PB2.01 Reino Unido, Julio 2011.
- [Reu11ii] B. Reuters, A. Wille, B. Holländer, E. Sakalauskas, N. Ketteniss, C. Mauder, R. Goldhahn, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan, *J. Electron. Mater.*, 41, 905 (2011).
- [Roy95] J. P. Royston, *Appl. Statist.*, 44, 547 (1995).
- [Rui94] E. Ruiz, S. Alvarez, P. Alemany, *Phys. Rev. B*, 49, 7115 (1994).
- [Sai06] S. Saib, N. Bouarissa, *J. Phys. Chem. Sol.*, 67, 1888, (2006).
- [Sak11] E. Sakalauskas, B. Reuters, L. Rahimzadeh-Khoshroo, H. Kalisch, M. Heuken, A. Vescan, M. Röppischer, C. Cobet, G. Gobsch, R. Goldhahn, *J. Appl. Phys.*, 110, 013102 (2011).
- [Sal12] D. L. Sales, A. M. Beltrán, J. G. Lozano, J. M. Manuel, M. P. Guerrero-Lebrero, T. Ben, M. Herrera, F. M. Morales, J. Pizarro, A. M. Sánchez, P. L. Galindo, D. González, R. García, S. I. Molina, "Semiconductor Research Experimental Techniques", Capítulo 2, (Editores: A. Patane, N. Balkan) Ed. Springer, Spr. Series in Mat. Sci., Vol. 150 (2012).
- [Sch70] J. W. Schmidt, R. E. Taylor, "Simulation and analysis of industrial systems", Ed. Homewood, Illinois: R.D. Irwin, Estados Unidos (1970).
- [Sch97] R. B. Schwarz, K. Khachatryan, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1122 (1997).
- [Sch97ii] M. Schilfgaard, A. Sher, A.B. Chen, *J. Crystal Growth*, 178, 8 (1997).
- [Sch99] M. Schuster, P. O. Gervais, B. Jobst, W. Hösler, R. Averbek, H. Riechert, A. Iberlk, R. Stömmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, A56 (1999).
- [Sha65] S. S. Shapiro, M.B. Wilk, *Biometrika*, 52, 591 (1965).

- [Shi06] K. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys., 45, L358 (2006).
- [Shi11] J. J. Shi, S. Zhang, M. Yang, S. G. Zhu, M. Zhang, Acta Materialia, 59, 2773 (2011).
- [Shi98] K. Shimada, T. Sota, K. Suzuki, J. Appl. Phys., 84, 4951 (1998).
- [Sho12] K. Shojiki, T. Hanada, T. Shimada, Y. Liu, R. Katayama, T. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 51, 04DH01 (2012).
- [Sot10] A. V. Sotnikov, H. Schmidt, M. Weihnacht, E. P. Smirnova, T. Y. Chemekova, Y. N. Makarov, IEEE Trans. Ultrason. Ferroel. Freq. Cont., 57, 808 (2010).
- [Sri03] S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, S. Tanaka, Appl. Phys. Lett., 83, 5187 (2003).
- [Ste01] S. Stepanov, W. N. Wang, B. S. Yavich, V. Bougrov, Y. T. Rebane, Y. G. Shreter, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 6, 6 (2001).
- [Str09] Semiconductor Technology Research Group,
http://www.semitech.us/learn/InAlGaN_Alloys/#elastic
- [Tsu85] K. Tsubouchi, N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., 32, 634 (1985).
- [Veg21] L. Vegard, Z. Phys., 5, 17 (1921).
- [Vic03] M. E. Vickers, M. J. Kappers, T. M. Smeeton, E. J. Thrush, J. S. Barnard, C. J. Humphreys, Mater., 26, 224 (1997).
- [Wag02] J. M. Wagner, F. Bechstedt, Phys. Rev. B, 66, 115202 (2002).
- [Wan03] S. Q. Wang, H. Q. Ye, Phys. Stat. Sol. B, 240, 45 (2003).
- [Wan06] X. Wang, S. B. Che, Y. Ishitani, A. Yoshikawa, J. Appl. Phys., 99, 073512 (2006).
- [Wil78] C. K. Williams, T. H. Glisson, J. R. Hauser, M. A. Littlejohn, J. Electron. Mater., 7, 639 (1978).
- [Wri97] A. F. Wright, J. Appl. Phys., 82, 2833 (1997).
- [Yam08] F. K. Yam, Z. Hassan, Superlatt. Microstruct., 43, 1 (2008).
- [Yam99] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura, J. Appl. Phys., 85, 8502 (1999).
- [Zha05] S. Zhang, N. Chen, Chemical Physics, 309, 309 (2005).
- [Zho06] S. Zhou, M. F. Wu, S. D. Yao, J. P. Liu, H. Yang, Thin Sol. Films, 515, 1429 (2006).
- [Zhu11] S. G. Zhu, J. J. Shi, S. Zhang, M. Yang, Z. Q. Bao, M. Zhang, Appl. Phys. B, 104, 105 (2011).
- [Zor01] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, V. Fiorentini, Phys. Rev. B., 64, 45208 (2001).

Capítulo IV

HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones ternarias de InAlN.

IV.1. Proceso de optimización de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M1 y M2.

IV.1.1. Crecimiento y estructura.

IV.1.2. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones cercanas.

IV.1.3. Caracterización mediante TEM.

IV.1.4. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones lejanas.

IV.1.5. Defectos composicionales. Separación horizontal de fases y presencia de subcapas de InAlN con falta de estequiometría ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-w}$).

IV.1.6. Defectos estructurales. Comportamiento de dislocaciones de propagación en las subcapas barrera.

IV.2. Proceso optimizado de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M3 y M4.

IV.2.1. GaN-HEMTs con barrera de InAlN ajustadas a la red (LM) del canal de GaN y espaciador de AlN. Muestra M3.

IV.2.2. GaN-HEMTs con barrera de InAlN casi ajustadas a la red (NLM) del canal de GaN y espaciadores AlN/GaN/AlN. Muestra M4.

IV.3. Propiedades electrónicas y como filtro en el avance de TDs.

IV.4. Bibliografía.

Como primera fase en la ingeniería de GaN-HEMTs que permita superar el uso de AlGaN como capa barrera (dada su inherente limitación respecto a su estado deformado, como se comentó en el capítulo 1), se estudió la posibilidad de usar capas barrera de InAlN. Con este objetivo, se fabricaron y caracterizaron dos muestras iniciales (M1 y M2) en las que se disponen heteroestructuras InAlN/GaN. En el apartado IV.1 se describe la fabricación y el estudio de dichas muestras mediante TEM y otras técnicas no desarrolladas directamente por el autor de este trabajo. Los resultados de esta caracterización permitieron la optimización de la técnica de crecimiento RF-PAMBE para el InAlN sobre GaN, como se refleja en la obtención de heteroestructuras InAlN/GaN LM o próximas a LM (M3 y M4), cuya estructura, fabricación y caracterización se presentan en el apartado IV.2. Tras obtener una estructura LM de GaN-HEMT con capa barrera de InAlN (M3) de buena calidad, se estudió la posibilidad de introducir un tipo de triple nanocapa espaciadora novedosa (M4), cuyos buenos resultados respecto a las propiedades del 2DEG apoyaron la idea de mantener su uso para posteriores estructuras GaN-HEMT, como se recoge en el siguiente capítulo de esta tesis.

IV.1. Proceso de optimización de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M1 y M2.

IV.1.1. Crecimiento y estructura.

Las láminas delgadas de InAlN de las muestras M1 y M2 se depositaron sobre un pseudosustrato formado por una oblea de Al₂O₃ (sustrato) con estructura zafiro, en torno a las 550 µm de espesor con el plano expuesto (0001); y GaN (capa amortiguadora) con estructura wurtzita, crecido por MOCVD en la misma orientación que el sustrato, con un espesor de 1,4 µm (M1) y 1,7 µm (M2), respectivamente. En la Figura 4.1 se presenta un esquema de la estructura de capas de ambas muestras.

Sobre el pseudosustrato Al₂O₃/GaN(MOCVD) donde el GaN fue crecido por una técnica ya optimizada para el crecimiento de GaN, se depositó, haciendo uso de la técnica RF-PAMBE, una capa activa de aproximadamente 100 nm de GaN y más tarde la epicapa, en torno a

100 nm de InAlN, ambas de tipo wurtzita en la dirección de crecimiento (0001). La segunda capa de GaN se crece para conseguir un mayor control del proceso de MBE de InAlN, puesto que mejora la superficie expuesta originalmente a nivel de planaridad atómica.

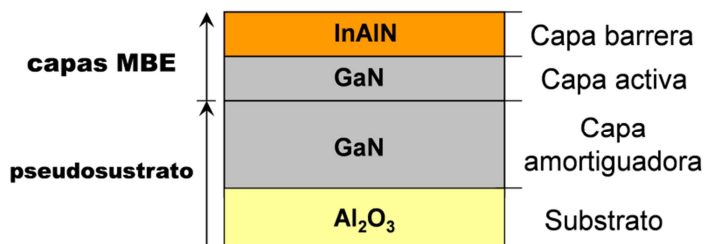


Figura 4.1. Esquema de la sección transversal de las heteroestructuras de las muestras M1 y M2.

La intención del proceso es producir heteroestructuras GaN/LM-In_xAl_yN (con $x + y = 1$), o próximas a LM (*nearly LM*, NLM), para lo que, como ha quedado explicado en el capítulo 3 de esta tesis, se busca que la composición del semiconductor ternario sea $x = 0,18$, o lo más próxima posible. Para ello, se ha usado una temperatura de crecimiento de 420°C, una velocidad de crecimiento de 350 nm/h, de manera que el crecimiento MBE de la epicapa de InAlN se consiguió en un tiempo de 1000 s. Hubo una pequeña variación en las presiones de vapor equivalentes para los haces (BEP) de precursores metálicos (In/Al) inyectados, que quedan recogidos en la Tabla 4.1 para ambas muestras, tanto para el Al como para el In. Esta diferencia en las condiciones de crecimiento es la causa del carácter ligeramente rico en nitrógeno (*N-rich*) del flujo de precursores utilizado para depositar InAlN en M1 y ligeramente rico en metales (*metal-rich*) para M2.

Tabla 4.1. Valores de BEP de los flujos de precursores usados para crecer por RF-PAMBE las capas de InAlN en las muestras M1 y M2.

Muestra	BEP de Al (10^{-8} Torr)	BEP de In (10^{-8} Torr)
M1	2,70	5,00
M2	2,90	6,00

IV.1.2. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones cercanas.

Inicialmente, se estudiaron ambas muestras por HRXRD para una reflexión cercana, la (0002), por lo que esta caracterización ofrece una resolución estructural menor de la que se pudiera obtener mediante el análisis de otras señales de difracción más lejanas del origen en el

espacio recíproco^{*}. A pesar de ello, el estudio de señales cercanas es el más común, para una caracterización rápida, en estructuras en las que no se considera necesario una caracterización detallada por rayos X. No obstante, trabajar en esta modalidad de XRD permitió derivar los espesores y el parámetro c del InAlN con una cierta precisión, lo que dio como resultado unas primeras estimaciones de los valores de composición, x , obtenidos asumiendo un crecimiento pseudomórfico de una capa simple de In _{x} Al _{y} N sobre GaN. Los diagramas de difracción de rayos X para ambas muestras se presentan en la Figura 4.2.

En los diagramas de difracción de la Figura 4.2 se observan picos únicos para el InAlN, lo que significa *a priori* que se ha conseguido un crecimiento uniforme en altura de este nitruro. Como se explicó en el capítulo 3, en el caso intermedio de relajación parcial (capa deformada biaxialmente pero no pseudomórfica) se deben medir y tener en cuenta ambos parámetros reticulares (a y c) para calcular la composición. Así, las composiciones nominales de M1 y M2, considerando capas de In _{x} Al _{y} N estequiométricas y pseudomórficas, (estimadas mediante la ecuación 3.6 y los parámetros reticulares y constantes elásticas del InN y del AlN del modo en que se explicó en el capítulo 3) de esta primera evaluación, usando el valor de c para el In _{x} Al _{y} N obtenido por XRD y considerando que tuvo lugar un crecimiento pseudomórfico del InAlN sobre el GaN ($a^{\text{InAlN}} = a_0^{\text{GaN}}$), son $x = 0,162$ y $x = 0,159$, respectivamente.

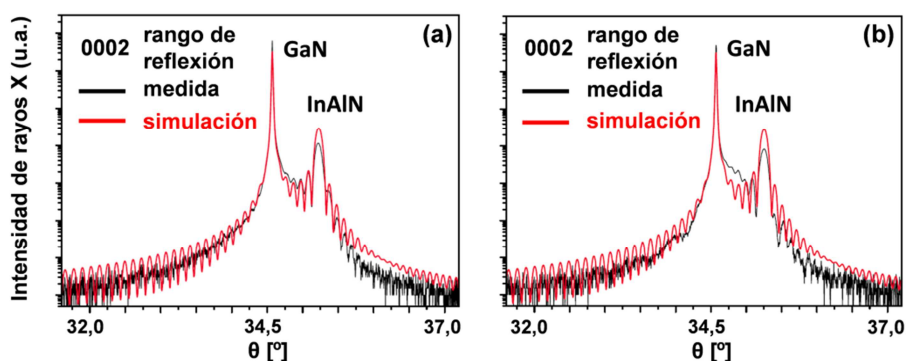


Figura 4.2. Barridos θ - 2θ de difracción XRD y sus simulaciones para las reflexiones (0002) del GaN y el InAlN en las muestras M1 (a); y M2 (b).

^{*} No se debe confundir el hecho de que la caracterización mediante XRD sea de alta resolución (debido al movimiento, suficientemente lento, de los ejes del difractómetro), con que la reflexión tomada revele más detalles y características de la estructura.

IV.1.3. Caracterización mediante TEM.

Previamente a realizar la microscopía TEM de las muestras cristalinas, es conveniente predecir y conocer, mediante simulaciones cristalográficas (con el *software* EjeZ, comentado en el capítulo 2), la estructura atómica y los diagramas de difracción previstos para el material a estudiar. En la Figura 4.3 se presentan simulaciones realizadas de los diagramas de difracción de un cristal III-N de simetría hexagonal, y politipo 2H, en los ejes de zona $[11\bar{2}0]$, $[01\bar{1}0]$ y $[0001]$, que son las direcciones más comunes perpendiculares a los planos de máximo empaquetamiento del cristal por las que se hace incidir de forma paralela el haz de electrones para el estudio de semiconductores III-N por TEM. En dicha figura, el radio de las esferas blancas es proporcional a la intensidad esperada para cada una de las reflexiones. Estos difractogramas teóricos sirven de referencia para comparar con los diagramas de difracción experimentales, donde los puntos de difracción aparecen como contrastes claros sobre un fondo negro. Los diagramas reales, una vez indexados, permiten hacer cálculos de distancias entre planos atómicos a partir de las distancias correspondientes en el espacio recíproco. Además, es conveniente disponer de un conjunto amplio de diagramas simulados para los distintos sistemas cristalinos antes de iniciar una sesión experimental de TEM, ya que permiten reconocer qué simetría tienen y en qué orientación se encuentran los cristales que componen una muestra dentro del microscopio para reorientarla a conveniencia del tipo de análisis a realizar.

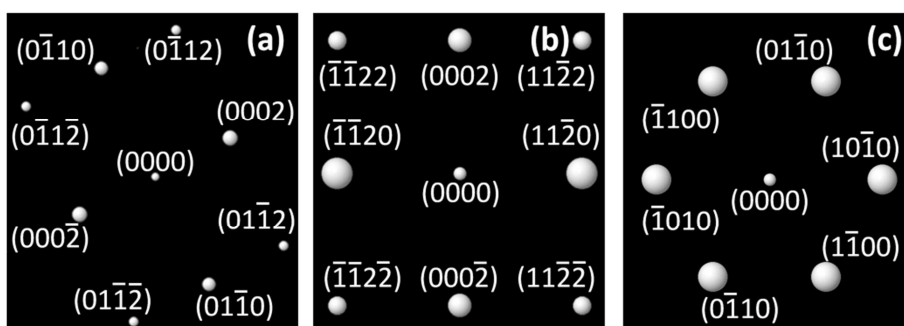


Figura 4.3. Simulación de diagramas de difracción teóricos correspondientes a sistemas III-N (con III: In, Al, Ga) una estructura hexagonal de tipo wurtzita con politipo 2H para los ejes de zona $[11\bar{2}0]$ (a), $[01\bar{1}0]$ (b), y $[0001]$ (c).

En la Figura 4.4 se recogen dos diagramas de SAED característicos de las capas y el sustrato (heteroestructura completa) de cada una de

las muestras, en los que sólo fue posible detectar una única reflexión asociada a la capa de InAlN, lo que en principio indica que la epicapa tiene un único parámetro reticular asociado, como ya se infería de los diagramas de XRD de la Figura 4.2. Estos resultados apoyan el hecho de que la epicapa de InAlN se ha crecido como una sola capa monocristalina de composición uniforme (*“single-layered”* InAlN). Para registrar estos diagramas de SAED se ha tenido que orientar la muestra en el eje de zona idóneo para tener información acerca del parámetro c de los materiales III-N implicados. Nótese que, por la forma en que se han crecido las heteroestructuras, al proyectar el haz en la dirección $[01\bar{1}0]$ de los materiales III-N la figura rectangular que forma la difracción asociada al zafiro está rotada respecto al rectángulo formado por los puntos de difracción del resto de las capas, coincidiendo el eje de zona $[11\bar{2}0]$ del zafiro con el $[01\bar{1}0]$ de las capas superiores y viceversa. Para la orientación $[11\bar{2}0]$ de los materiales III-N, que es la que se muestra en la Figura 4.4, el aspecto de los diagramas de SAED es el de rectángulos inscritos, cada uno de ellos asociado a una especie cristalina, InAlN, GaN y Al_2O_3 , respectivamente. Todos los SAEDs fueron tomados a una longitud de cámara de 80 cm.

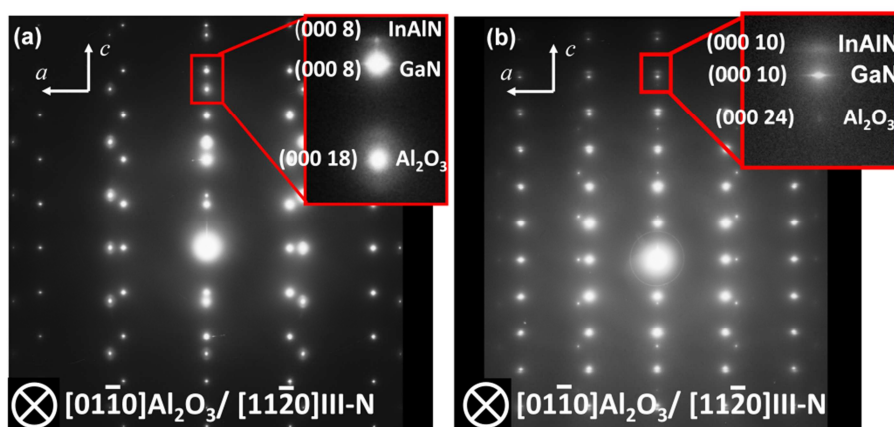


Figura 4.4. Diagramas de SAED en el eje de zona $[11\bar{2}0]$ de los III-N para las muestras M1 (a), y M2 (b).

Por CTEM y contraste de difracción en modo de 2 haces (DC-2B-TEM), se obtuvieron imágenes a distintos aumentos en condición de campo brillante (BF) y campo oscuro (DF), incluyendo imágenes de haces débiles (WB), para las muestras M1 y M2. En la Figura 4.5 (a) se muestra una micrografía BF de una preparación XTEM de la heteroestructura completa de multicapas de la muestra M1. A mayor aumento se observa (Figura 4.5 (b)) un contraste en forma de línea

horizontal cerca de la intercara del InAlN con el GaN, aunque a este nivel de detalle todavía no se puede precisar si se encuentra en medio de la capa de InAlN o en la parte superior del GaN.

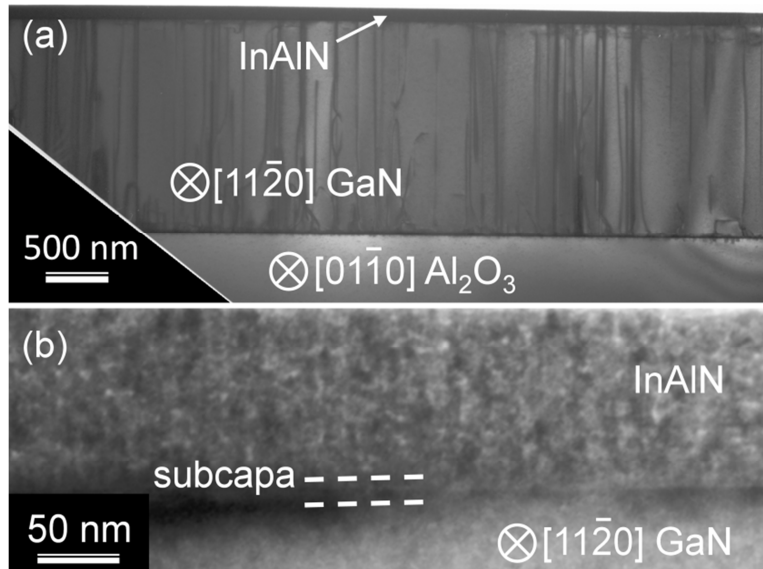


Figura 4.5. Imágenes para eje de zona [11 $\bar{2}$ 0] y en campo brillante de M1: panorámica (a), y detalle de la intercara de interés GaN/InAlN (b).

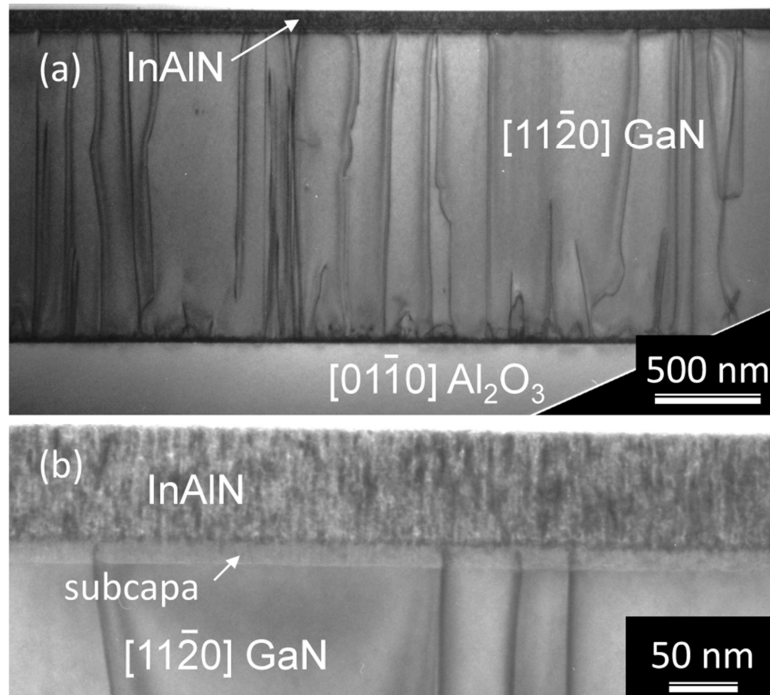


Figura 4.6. Imágenes para eje de zona [11 $\bar{2}$ 0] y en campo brillante de M2: panorámica (a); y detalle de la intercara de interés GaN/InAlN (b).

Este efecto se observó de una forma incluso más pronunciada en las micrografías XTEM de la muestra M2 (ver Figura 4.6 (a) y (b)). En esta muestra el contraste es más nítido y su anchura es mayor. Aunque en los estudios preliminares hasta ahora mostrados se ha intuido que el GaN es monocristalino y que la lámina depositada de InAlN consistía en una sola capa, estos contrastes observados en las secciones transversales de M1 y M2 llevaron a pensar que entre la superficie del GaN y la capa superior de InAlN se dispone una capa enterrada que, por ahora, se denominará “subcapa”. No obstante, en una primera apreciación, debido el aspecto y brillo asociado a estos contrastes observados a medio aumento, la estructura aparentaba ser más próxima a la del GaN que a la del InAlN.

Con objeto de conocer con mayor certeza la naturaleza de estas subcapas, se realizaron posteriormente estudios, en primer lugar mediante HRTEM. En las micrografías de alta resolución registradas para estas zonas de interés tanto en M1 como en M2, como se muestra en la Figura 4.7, no se observa una discrepancia entre las estructuras cristalinas localizadas en las intercaras GaN/subcapa y subcapa/InAlN, debido a que la diferencia entre las redes coherentes en la dirección a de GaN e InGaN son difíciles de discernir en base a la resolución de esta técnica cuando las imágenes de registran en cámara CCD, e incluso en negativos.

Esto se demuestra, por ejemplo, tras el análisis de las transformadas rápidas de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT) de las imágenes de columnas atómicas de las regiones de estas dos intercaras. Estos espectros de Fourier son equivalente a los difractogramas de esas regiones, y en ellos no se ha podido precisar una diferencia en las distancias entre los puntos de difracción asociados a la redes del GaN y del InAlN. Esto es visible en los espectros FFT-1 y FFT-2 correspondientes a las zonas recuadradas con líneas discontinuas en la Figura 4.7(b): un solo juego de puntos de difracción observable parece corresponder a un monocristal, a no ser que los parámetros reticulares de las redes sean tan parecidos que estos puntos solapen, algo que no es descartable en estos sistemas. Esto es así porque la poca cantidad de información contenida en las dos regiones periódicas analizadas procura transformadas de Fourier de resolución insuficiente como para distinguir las reflexiones correspondientes a ambas zonas de nitruros. Por otro lado, las diferencias de tonalidades

de los contrastes a estos altos aumentos apoyan la idea de que la “subcapa” forme parte de la epicapa de InAlN.

Por tanto, de los análisis expuestos hasta este punto, en un primer momento, no se pudo determinar si dichos contrastes de subcapas podrían corresponder a (i) la parte del GaN crecida por MBE, o a una parte de esta capa con un fallo de apilamiento en el plano basal con respecto al resto del GaN del pseudosubstrato; o (ii) a la parte de la epicapa del InAlN.

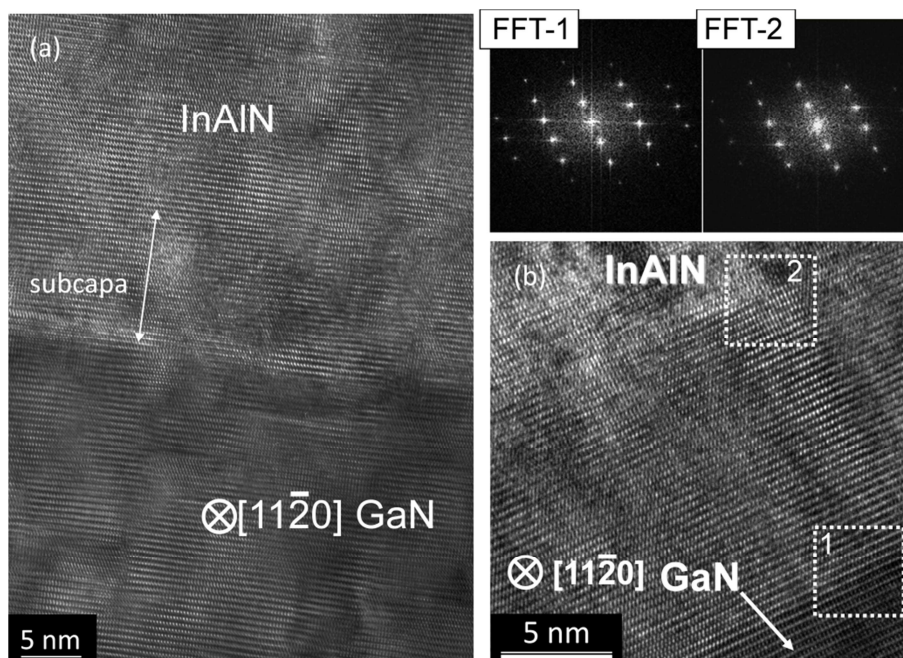


Figura 4.7. Imágenes HRTEM para las muestras M1 (a), y M2 (b). Nótese que la “subcapa” no es estructuralmente distinguible de las otras capas, como indica la ausencia de diferencias entre las transformadas de Fourier de varias regiones distintas en las zonas de las intercara.

Se realizaron mapas de composición usando la técnica de EDX por barrido rápido (sin una gran cantidad de cuentas por punto para obtener mapas en tiempos cortos) de una sonda puntual en modo STEM. Para las dos muestras, el contraste sin discontinuidades a uno y otro lado de las intercara denota cierta homogeneidad composicional del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ en sus contenidos de In y Al y sin presencia de Ga. La Figura 4.8 (a)-(c) muestra un ejemplo de estos mapas para los elementos “III” implicados en la muestra M2. La composición media que se obtuvo por estudio estadístico de espectros individuales EDX-STEM usando una ventana de barrido de 10 nm x 10 nm, para la sonda de tamaño

nominal de 1 nm, en distintos puntos de la zona superior de la epicapa de InAlN, dieron como resultado composiciones de $x = 0,1723$ y $x = 0,1688$ para las muestras M1 y M2, respectivamente; resultados parecidos a los calculados indirectamente por el estudio preliminar de XRD (como se expuso anteriormente, en el apartado IV.1.2). Por otro lado, al revisar la correspondencias entre los mapas “rápidos” de EDX y las imágenes de HAADF de las mismas zonas analizadas se produjo un hallazgo de gran interés para estas investigaciones, ya que se comprobó que por encima de la posición marcada con una cruz en la Figura 4.8, posición situada debajo de la “subcapa”, no aparecen cuentas de Ga, sino sólo de In y Al, por lo que definitivamente se concluye que esta subcapa está compuesta por átomos de indio, aluminio y nitrógeno, dejando además claro que no se trata de parte de la capa amortiguadora de GaN que se barajó como posibilidad tras estudios previos.

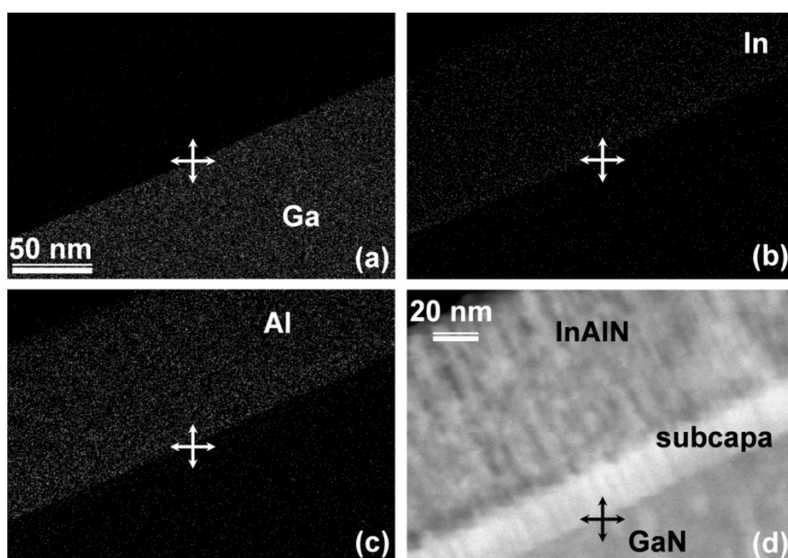


Figura 4.8. Mapas de EDX de la muestra M2 (a)-(c), e imagen de HAADF de XTEM de M2 en la zona de interés (d). La densidad de puntos en los mapas de EDX indica la concentración relativa del elemento en el compuesto.

No obstante, ya en las primeras imágenes analizadas de HAADF se pudo comprobar la razón de las discrepancias hasta ahora observadas (ver Figura 4.8 (d)). La intensidad asociada a la subcapa es mucho mayor que la de zonas donde no hay duda de la presencia de GaN, e incluso en zonas con InAlN. Esto se puede explicar atendiendo a los pesos atómicos proporcionales de los elementos presentes. Dado que esta “subcapa” produce una mayor intensidad en la imagen de HAADF

que la causada por la capa superior de InAlN, debe tener asociado un mayor peso atómico relativo, que solo se explica con un mayor contenido de In respecto a Al en la subcapa respecto a la capa superior.

Para comprobar la veracidad de estas hipótesis basadas en estudios de HAADF, en este punto, se consideró necesario un análisis composicional más detallado, desde el punto de vista cuantitativo y con mayor resolución, ya que la estimación de especies atómicas anteriormente mostrada es cualitativa (Figura 4.8 (a)-(c)), y se realizó sobre una región barrida por la sonda de tamaño relativamente grande (comparable al espesor de la subcapa), pero sin las suficientes cuentas por punto como para cuantificar con suficiente precisión.

El análisis estadístico mediante EDX-STEM de las capas de la heteroestructura, teniendo en cuenta esta nueva subcapa, con un tamaño de ventana barrida por la sonda de pocos nanómetros, revela y confirma que la lámina superior de InAlN, dispuesta sobre el GaN, está compuesta, en realidad, por dos regiones de InAlN de distinto porcentaje de In respecto a Al. En la Figura 4.9, se muestran imágenes de HAADF de M1 y M2, así como espectros de EDX normalizados a la señal del aluminio, representativos de ambas subcapas presentes en el InAlN de cada muestra, que desde este punto se denotarán como “subcapa superior” (*top-(sub)layer*), de concentración relativa más rica en Al, y “subcapa inferior” (antes “subcapa”) (*(buried)-sublayer*), de concentración relativa menos rica en Al. Además, los mapas de EDX-STEM realizados con más cuentas que los anteriormente presentados (Figura 4.9(b)) ahora sí dejan entrever que la cantidad absoluta de In en la subcapa inferior es mayor que en la subcapa superior; y que la cantidad de Al en ambas subcapas se mantiene más estable (aunque ambas subcapas contienen más átomos de Al que de In). En la Tabla 4.2 se recogen las medidas de EDX tomadas para ambas muestras (como porcentaje de In considerando el 100% a la suma de las cantidades de In y Al presentes) y, el resultado promedio y la desviación estándar de esos mismos conjuntos de medidas, lo que en este trabajo se considera como valor experimental. Se podría considerar que las capas son muy homogéneas, ya que el error asociado a la media del conjunto de espectros de medida de la composición en cada una de ellas es bastante bajo (error estándar: cociente de la desviación estándar y la raíz del número de medidas). No obstante, no se debe olvidar que el error máximo de la técnica de

EDX en TEM que engloba errores sistemáticos o asociados al funcionamiento de los detectores, es normalmente considerado del 1,5 % de la medida, como se comentó en el capítulo 2.

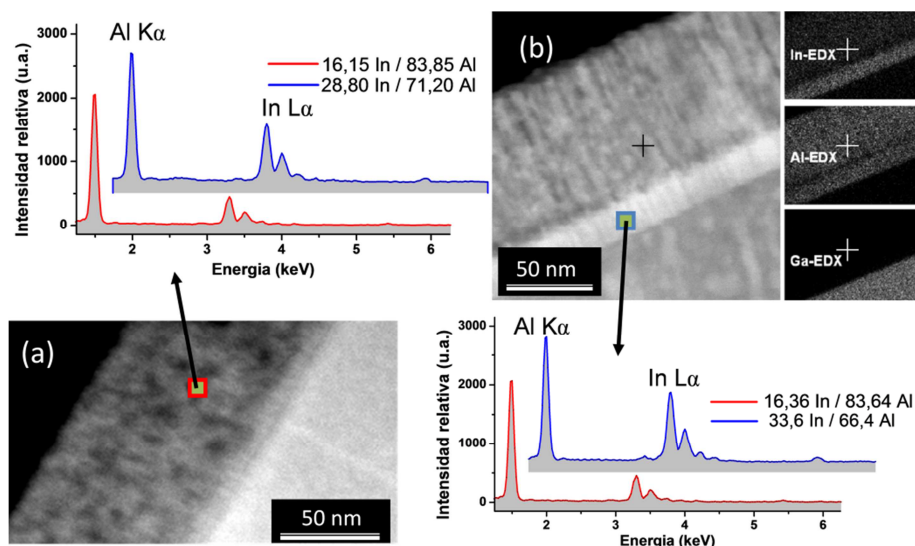


Figura 4.9. Imágenes HAADF y espectros representativos de EDX (normalizadas a la señal de Al K α) para las dos subcapas presentes en el InAlN en las muestras M1 (a), y M2 (b). Para este último caso, se incluyen mapas de EDX de mayor resolución que los presentados en la Figura 4.8.

Tabla 4.2. Medidas del porcentaje de In de 10 espectros EDX-STEM para distintas zonas de 10 nm x 10 nm en cada subcapa de In $_x$ Al $_y$ N de las muestras (considerando $x + y = 100$).

		Muestra			
		M1		M2	
Medida	Subcapa	superior	inferior	superior	inferior
1		15,78	29,15	15,39	34,57
2		15,63	26,62	15,66	35,37
3		16,35	29,03	16,16	35,03
4		15,79	28,10	16,21	35,14
5		15,89	28,81	17,33	31,56
6		15,70	28,10	16,63	33,78
7		17,06	28,31	16,66	32,32
8		16,65	28,07	17,12	33,65
9		15,22	29,90	15,89	32,91
10		17,45	28,94	16,54	32,55
Valor aceptado		16,15 \pm 0,22	28,80 \pm 0,21	16,36 \pm 0,20	33,6 \pm 0,4

A la luz de los nuevos resultados, fue necesario plantear la situación desde otra perspectiva, no se entendía cómo a partir de las medidas de difracción de rayos X y electrones se pensó inicialmente en la presencia de una sola capa de InAlN estequiométrica (50% de N), ya que los estudios de EDX y HAADF mostrados indica que individualmente existen 2 subcapas de InAlN en ambas muestras, aunque hasta el momento sólo se han tenido en cuenta los átomos de Al e In en el InAlN, y parece fundamental, entre otras cosas, tener información sobre la presencia del N.

IV.1.4. Caracterización mediante HRXRD. Reflexiones lejanas.

Dada la estructura de bicapa demostrada para el InAlN de las muestras M1 y M2, el hecho de que los diagramas de difracción de reflexiones cercanas, tanto de rayos X (Figura 4.2) como de electrones (Figura 4.4) no mostraran dos picos (XRD) o dos reflexiones (SAED) distintas en el eje c recíproco, además de que con la resolución disponible en los microscopios TEM, ambas capas sean estructuralmente indistinguibles, como se comprueba en imágenes HRTEM (Figura 4.7), indica que si hay alguna diferencia en los parámetros de red de ambas capas, debe ser de algunos órdenes de magnitud menor que el angstrom (Å). Por tanto, para medir los parámetros reticulares de estas dos capas, tanto a como c , en cada muestra, es necesario analizar al menos una reflexión asimétrica formada por la suma vectorial de dos reflexiones simétricas con información de a y c , respectivamente. Para ello se requiere el uso de la espectroscopía de rayos X de alta resolución (HRXRD), aplicada a reflexiones más lejanas en el espacio recíproco que las anteriormente usadas, y la realización de los mapas de espacio recíproco que forman estos espectros en dos dimensiones (RSM).

En la Figura 4.10 se muestran los diagramas de HRXRD de ambas muestras, tomados en este caso para la reflexión simétrica (0006), más débil y lejana que la (0002). Esta reflexión también mejora la resolución de las curvas θ - 2θ , ya que hay más posibilidades de que dos picos asociados a espaciados reticulares parecidos no solapen, aunque requieren tiempos de colección mucho más altos. En dicha figura se comprueba, efectivamente, que el InAlN crecido está compuesto de dos capas cristalinas, como queda patente por el hecho de que a cada

muestra le correspondan dos picos asociables al InAlN en estos difractogramas.

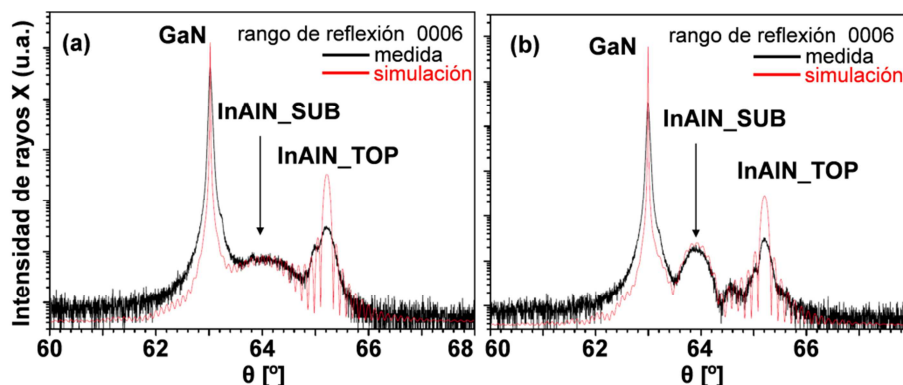


Figura 4.10. Diagramas de XRD para las reflexiones simétricas (0006) de las capas III-N para las muestras M1 (a), y M2 (b). La existencia de dos picos asociados a InAlN corrobora los resultados mostrados en las imágenes HAADF y los estudios por EDX.

En la Figura 4.11 se recogen los mapas de RSM para ambas muestras. Estos mapas dan una imagen bidimensional clara del carácter pseudomorfo de las capas en la heteroestructura GaN/InAlN para reflexiones asimétricas, que al estar todas alineadas para el mismo valor de Q_x , indican valores similares en el espaciado reticular de las familias de planos que son proporcionales al parámetro a . De los mapas de RSM, conociendo las reflexiones que los forman, se pueden medir indirectamente, mediante inversas, los parámetros a y c de las capas de InAlN en el espaciado real. Por un lado, se ha podido comprobar que ambas subcapas del InAlN de cada muestra tiene el mismo espaciado a que el GaN, ya que en un RSM de una heteroestructura, si una capa es pseudomórfica con respecto a otra, los puntos de la red recíproca inversamente proporcionales al espaciado a del sustrato estarán dispuestos perfectamente alineados en la dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de tal forma que coinciden con los de la capa que crece encima, por lo que se puede concluir que las subcapas de InAlN crecieron de forma pseudomórfica respecto a la red del GaN. Nótese que en el caso de estar la capa de InAlN relajada sobre GaN, los puntos de la red recíproca de la capa superior deberían aparecer en la dirección a entre el origen de la red recíproca y los puntos correspondientes a la capa inferior que actúa como sustrato, significando que las reflexiones asimétricas no están alineadas a la vertical de los mapas de RSM^[Bai96].

Además, no cabe duda de que cada subcapa tiene un espaciado c distinto, como indican los picos “InAlN_TOP” y “InAlN_SUB” en las Figuras 4.10 y 4.11.

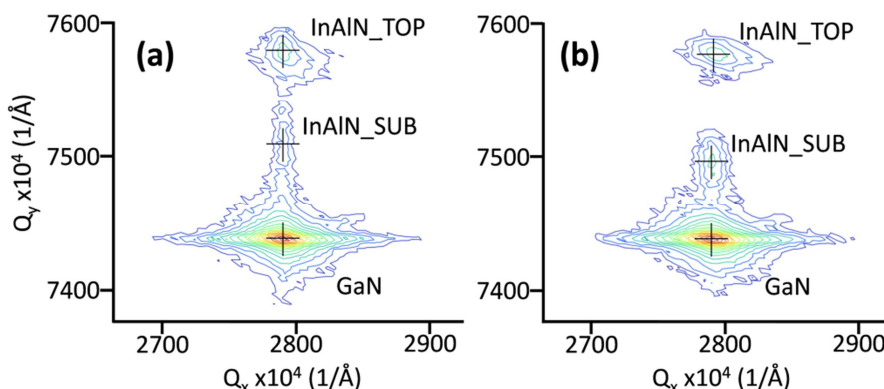


Figura 4.11. Mapas de RSM de las muestras M1(a), y M2 (b) de las reflexiones asimétricas $(10\bar{1}5)$.

Los parámetros reticulares de las capas de InAlN medidos mediante los mapas de RSM se recogen en la Tabla 4.3. También se muestran en esta tabla los parámetros del GaN, que, debido a su espesor, está prácticamente relajado, a pesar de estar crecido sobre un sustrato de zafiro con respecto al que tiene un alto desajuste reticular. Se observa que ambas subcapas de InAlN son pseudomórficas al GaN, excepto en el caso de la subcapa superior de la muestra M2, aunque la diferencia es tan baja (desajuste reticular menor al 0,085%) que se puede considerar coherente (LM). Por otro lado, los coeficientes c y a de las subcapas de InAlN no corresponden a ninguna combinación de c_0 y a_0 , respectivamente, posible en $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ relajado para cualquier valor de x , por lo que se sabe que las capas están distorsionadas biaxialmente.

Tabla 4.3. Parámetros reticulares tensados de InAlN (y prácticamente relajados de GaN) en la heteroestructura de ambas muestras. Destaca el crecimiento pseudomórfico de las capas de InAlN con respecto al GaN.

Parámetro reticular	M1			M2		
	GaN	subcapa inferior	subcapa superior	GaN	subcapa inferior	subcapa superior
a (Å)	3,1881	3,1881	3,1881	3,1864	3,1864	3,1837
c (Å)	5,1859	5,1422	5,0920	5,1913	5,1468	5,0904

IV.1.5. Defectos composicionales. Separación horizontal de fases y presencia de subcapas de InAlN con falta de estequiometría ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}_{1-w}$).

En este punto, se tienen todos los datos experimentales necesarios para iniciar una discusión acerca del comportamiento elástico del InAlN con carácter de bicapa crecido en las dos muestras: (i) los parámetros reticulares del InAlN crecido sobre un sustrato de GaN (a y c para el InAlN, recogidos en la Tabla 4.3), y (ii) los valores experimentales de contenidos relativos de In y Al en las capas de InAlN (Tabla 4.2). Ahora que se sabe que los parámetros reticulares están deformados, mediante la aplicación de la ecuación 3.6, y los datos y métodos, para cálculos composicionales en capas deformadas elásticamente, explicados en el capítulo 3, junto con los datos de la Tabla 4.3, ha sido posible calcular los valores de composición (x^V , con “V” haciendo referencia a cálculos realizados mediante la ley de Vegard) que corresponderían a las subcapas de InAlN si estas estuviesen deformadas biaxialmente y sus composiciones fuesen estequiométricas (50% de N y 50% de elementos del grupo III colocados en posiciones aleatorias). Esos valores calculados de x^V se recopilan en la Tabla 4.4, junto con los valores experimentales de composición, x^{EDX} , donde el superíndice hace referencia al método experimental usado para obtener dichas composiciones, considerando de nuevo que las subcapas contienen la cantidad de átomos de N en principio esperada del 50% ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$). Estos valores corresponden a las medias que aparecen en la Tabla 4.2 en tanto por uno, en lugar de considerar el porcentaje que allí aparece, ya que en el caso estequiométrico, la fracción molar de InN (x^{EDX}) correspondería a la fracción parcial de In con respecto a la de Al obtenida por EDX.

En esta Tabla 4.4, se aprecia que no coinciden los valores experimentales y teóricos para las subcapas inferiores de InAlN en ambas muestras, aunque, esto sí ocurre para las subcapas superiores. Esta falta de concordancia entre el comportamiento esperado por la teoría elástica y la realidad experimental no es trivial, ya que indica que, con los precedentes con los que se cuentan en la bibliografía donde todas las capas de InAlN descritas son estequiométricas, se puede concluir que la subcapa inferior de InAlN tiene un comportamiento elástico bastante anómalo si se considera estequiométrica, incluso considerando que pudiesen estar deformadas por contribuciones hidroestáticas, además de biaxiales^[Har04].

Tabla 4.4. Valores de composición experimentales y calculados considerando la teoría elástica para M1 y M2.

Muestra y capa Fracción molar de InN	M1		M2	
	subcapa inferior	subcapa superior	subcapa inferior	subcapa superior
Medida experimental (x^{EDX})	0,2880 $\pm 0,0065$	0,1615 $\pm 0,0071$	0,3358 $\pm 0,0131$	0,1636 $\pm 0,0062$
Calculada (x^{V})	0,2083	0,1627	0,2111	0,1577

Además, se hizo uso del concepto de *bowing* de las constantes de red respecto a la ley de Vegard, y tras el uso de estos parámetros empíricos para realizar los cálculos de composición^[Mor09], resulta que tampoco se explican las discrepancias detectadas, es más, la aplicación de estos parámetros aleja, aún más, los resultados de composición calculada de aquellos derivados de los experimentos. De hecho, no sólo x^{V} en las subcapas inferiores tienden a valores del 0,5 al 2% más bajos de los expuestos en la Tabla 4.4 (por lo que las discordancias entre x^{EDX} y x^{V} comentadas serían aun mayores), sino que además, hace que para las subcapas superiores (que sí tienen el comportamiento previsto) ahora se encuentren pequeñas discordancias entre x^{EDX} y x^{V} en el mismo sentido. Esta información, por tanto, apoya la propuesta de descartar el uso de parámetros empíricos de desviación (*bowing*) para aleaciones III-N, realizada en el capítulo 3. Se entiende que implicar *bowings* en constantes elásticas o reticulares es un recurso artificioso para dar una respuesta forzada a resultados experimentales de capas posiblemente deformadas por cargas hidroestáticas. Por otra parte, estos resultados exigen tratar de dar una explicación de las desviaciones de la teoría elástica sin recurrir a parámetros de *bowing*, dando una respuesta más satisfactoria al comportamiento elástico anómalo presentado por las subcapas inferiores de InAlN y al comportamiento elástico previsto en las subcapas superiores.

Si se comparan los modelos de espesor crítico comentados en el capítulo 3 con los resultados recogidos en la Tabla 4.2, y teniendo en cuenta los espesores de las subcapas inferiores en ambas muestras (que se pueden observar, por ejemplo, en las Figuras 4.7 a 4.9, tomadas con las muestras orientadas en eje de zona, caso de las imágenes HRTEM, o prácticamente en eje de zona, caso de las imágenes HAADF), se puede comprobar (Figura 4.12) que las capas inferiores de InAlN para las muestras M1 y M2 han superado

ampliamente su espesor crítico, según el modelo de Fischer *et al.* ^[Fis94], siempre y cuando se trataran de capas estequiométricas. En dicha figura, las líneas rectas (la línea rayada se refiere a M1; y la continua, a M2) indican el espesor a partir del cual las subcapas inferiores de InAlN se relajarían si fuesen estequiométricas. La flecha vertical indica que el $\text{In}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}$, independientemente de su espesor, crece relajado sobre el GaN.

Así, haciendo uso de la ecuación 3.8, del capítulo 3, para la determinación del CLT, se tiene que $h_c(x \approx 0,29) \approx 19$ nm, cuando la subcapa inferior en M1 tiene 12 nm; y que $h_c(x \approx 0,34) \approx 13$ nm, mientras que la subcapa análoga en M2 tiene 20 nm. Esto quiere decir que no es compatible que, si las capas consisten en InAlN estequiométrico, su crecimiento haya sido pseudomórfico. Sin embargo, se sabe que las capas de InAlN son todas pseudomórficas al GaN, como se ha podido comprobar tras el análisis de las imágenes de HRTEM (Figura 4.7) y, sobre todo, mediante los experimentos de HRXRD (Figura 4.11 y Tabla 4.3).

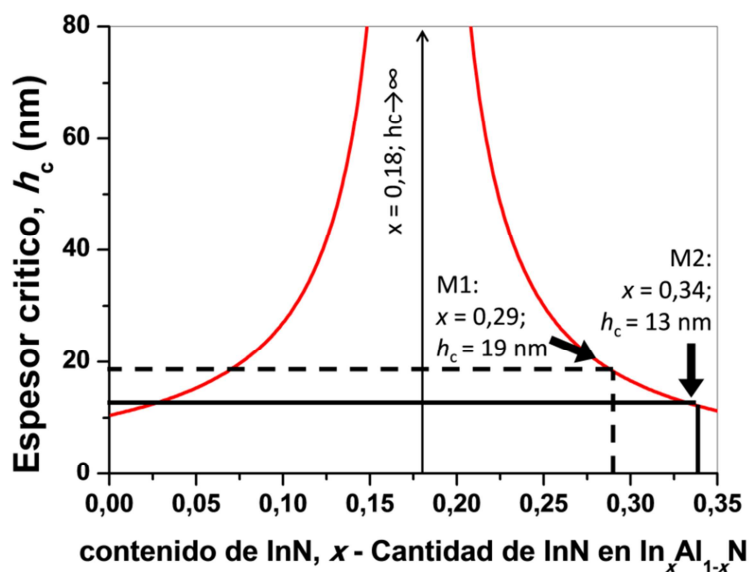


Figura 4.12. Aplicación del modelo de CLT de Fischer *et al.* (h_c^F) para el InAlN sobre GaN según nuestras propuestas realizadas en el capítulo 3.

Sí es verdad en la observación de la Figura 4.12 que, de tener las composiciones calculadas (x^V , Tabla 4.4), las capas de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ (con $x + y = 1$) estequiométrico pudieran crecer pseudomórficas por encima de los espesores que se han medido en las subcapas inferiores; aun así, se

podría seguir especulando con la posibilidad de que haya habido un error experimental o de cálculo por nuestra parte. Sin embargo, tampoco tiene sentido que las medidas de EDX hayan errado para las subcapas inferiores, pero no para las superiores, habiéndose realizado las medidas para cada subcapa de cada muestra en el mismo microscopio y en la misma sesión de microscopía de TEM. Así que debe haber otra explicación al comportamiento elástico anómalo de las subcapas que ha quedado patente: haciendo la consideración de InAlN estequiométrico, las capas se comportan como si su porcentaje de InN fuera bastante menor del que realmente es, acercándose al comportamiento que correspondería al de una capa de composición cercana a la composición óptima para que ocurra la disposición LM de cualquier espesor de InAlN relajado sobre GaN, que como se comentó anteriormente es de $x \approx 0,18$.

El hecho de identificar y describir el fenómeno físico observado mediante TEM y HRXRD, en este caso, es un paso importante en la investigación de estos materiales que generará conocimiento, ya que arrojará nuevos datos sobre su comportamiento físico bajo determinadas circunstancias y procurará mayor información para los fabricantes de este tipo de láminas y los tecnólogos que hacen uso de ellas. Es necesario ahora llegar a encontrar la causa de este fenómeno y, si llegara el caso, encontrar alguna utilidad práctica del mismo.

La explicación que se propone como causa del comportamiento elástico de las capas inferiores de InAlN, es que dichas subcapas son monocristalinas pero no son estequiométricas respecto a sus contenidos en nitrógeno. Como se ha indicado en el apartado de introducción, los “nitruros duros” conocidos son estequiométricos, es decir, la proporción entre nitrógeno y el otro elemento del grupo III en el compuesto o la aleación es siempre 1:1. Así, los modelos de espesor crítico previamente expuestos se diseñaron y han sido aplicados aquí teniendo en mente esta estequiometría del $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($y = 1 - x$), por lo que estas subcapas inferiores, de no ser estequiométricas $(\text{In}_x\text{Al}_y)_w\text{N}_{1 \pm w}$ (donde $x + y = 1$; y , a diferencia del caso estequiométrico, $1 \pm w \neq 1^*$), podrían tener espesores críticos distintos a los predichos por los modelos clásicos de CLT.

La prueba experimental cualitativa de la falta de estequiometría de estas capas enterradas se tiene en los espectros de EELS y de SIMS,

* Por simplificar la notación, se usará $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}_{1-w}$.

realizados en las regiones de estas subcapas inferiores de comportamientos anómalos, técnicas explicadas en el apartado experimental. En la Figura 4.13 se observa un descenso en la concentración de nitrógeno, respecto al GaN y a la subcapa de InAlN superior, precisamente en las regiones correspondientes a las posiciones de estas subcapas de InAlN. Esta falta o subestequiometría de nitrógeno (“w” en $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}_{1-w}$) se debe, muy posiblemente, a las condiciones y parámetros de crecimiento de las muestras.

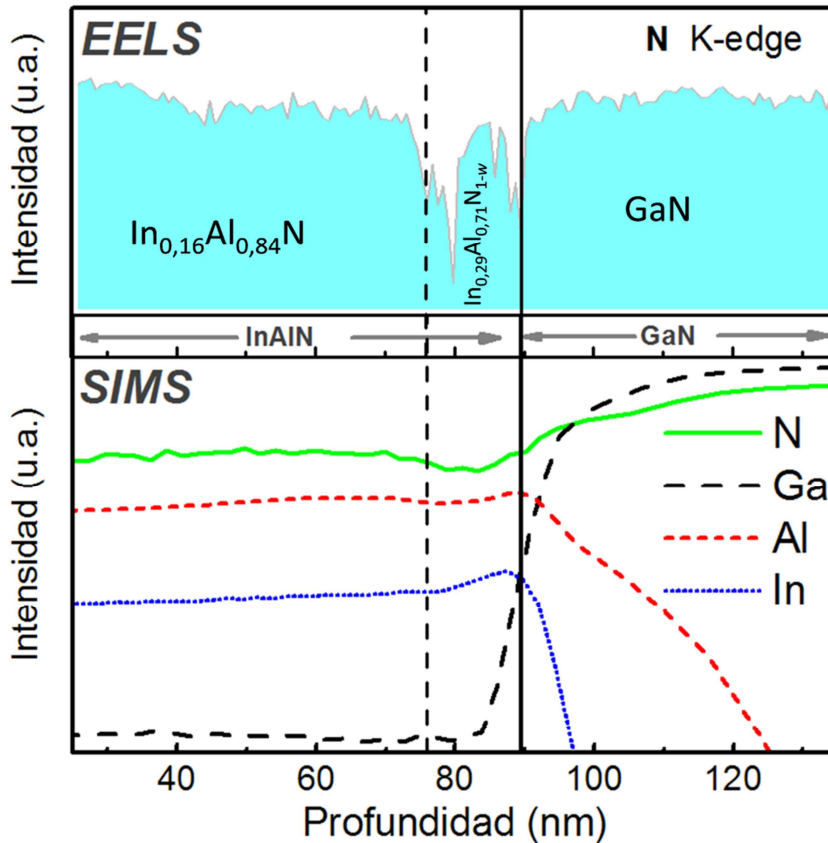
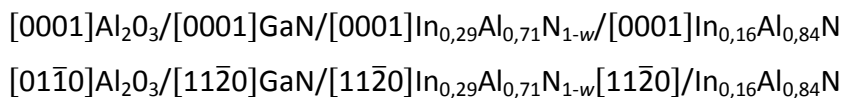


Figura 4.13. Perfil del contenido de N en espectros de EELS y perfil de profundidad de N, Ga, In y Al en un espectro SIMS, tomados a lo largo de una línea que cruza las capas de la heteroestructura en la muestra M1.

Por tanto, a la luz de estos resultados, se puede concluir que las naturalezas, configuraciones y relaciones de orientación cristalina de las heteroestructuras en las muestras M1 y M2 son las siguientes:



$[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[01\bar{1}0]\text{GaN}/[01\bar{1}0]\text{In}_{0,29}\text{Al}_{0,71}\text{N}_{1-w}/[01\bar{1}0]\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$
 $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3/[0001]\text{GaN}/[0001]\text{In}_{0,34}\text{Al}_{0,66}\text{N}_{1-w}/[0001]\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$
 $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[11\bar{2}0]\text{GaN}/[11\bar{2}0]\text{In}_{0,34}\text{Al}_{0,66}\text{N}_{1-w}/[11\bar{2}0]\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$
 $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[01\bar{1}0]\text{GaN}/[01\bar{1}0]\text{In}_{0,34}\text{Al}_{0,66}\text{N}_{1-w}/[01\bar{1}0]\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$

En este punto se debería destacar un aspecto: parece realmente sorprendente que las capas subestequiométricas de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}_{1-w}$ presenten estructuras cristalinas de tan buena calidad (claramente ejemplificado en las imágenes de las subcapas en la Figura 4.14, donde se ha podido observar un magnífico contraste asociado a columnas atómicas y ordenamiento de simetría hexagonal, incluso permitiendo mejor visualización que las redes de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$), siendo lo esperable que se dispusieran en forma de volúmenes de material amorfo si es que la falta de N fuese apreciable, que es lo que parece ocurrir de hecho.

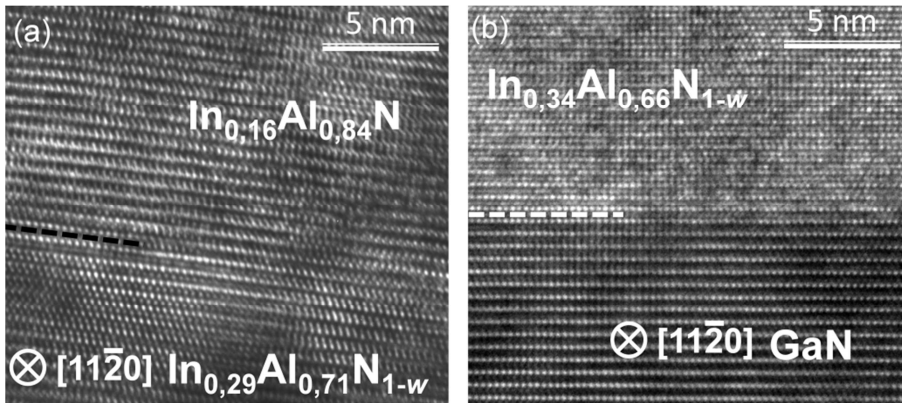


Figura 4.14. Imágenes de HRTEM de las intercaras: subcapa inferior/subcapa superior en M1 (a), y GaN/subcapa inferior en M2 (b). Se aprecia el perfecto ajuste, en el plano basal, de las redes cristalinas de GaN e InAlN.

En algún sentido, estos sorprendentes resultados concuerdan con otros recogidos por textos científicos previos acerca de soluciones sólidas no estequiométricas de InN_{1-w} e InN_{1+w} ^[But05] o RN_{1-w} ^[Gus06], ($R=\text{Ti}^{[\text{Nak75}]}$, Nb, V, Mo), donde el aumento en el número de vacantes de N no deteriora la cristalinidad de la estructura, y además produce una contracción de la celda unidad, algo que parece estar en consonancia con el hecho de que capas de InAlN de un supuesto contenido de InN se comporten como unas de menor contenido de InN, a las que corresponde una constante de red menor, ya que el

$\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ debe tener mayores valores a y c , a medida que aumenta su fracción molar de InN (x).

A partir de este punto, se quiere expresar que los siguientes pasos de la investigación de la subestequiometría observada se centrarían en lograr una cuantificación de la falta de nitrógeno (w) por métodos experimentales realizados fuera de la Universidad de Cádiz, lo que implica la búsqueda de socios científicos en otros centros. Esto es así porque los métodos de EELS o SIMS hasta ahora aplicados solo han ofrecido información cualitativa y no ofrecerían información cuantitativa para átomos tan ligeros como el N, a no ser que se planteen nuevos experimentos de gran complicación. También se trató (sin éxito, por lo que se terminó abandonando esta línea de trabajo) de desarrollar en la UCA, en colaboración con el grupo “*Sistemas Inteligentes y de la Computación*”, un modelo computacional basado en cálculos de dinámica molecular para poder cuantificar el N a partir de los datos experimentales conseguidos a fin de simular el comportamiento mecánico de estas capas subestequiométricas.

IV.1.6. Defectos estructurales. Comportamiento de dislocaciones de propagación en las subcapas barrera.

Ambas muestras, M1 y M2, a pesar de la existencia de la subcapa inferior, presentan una calidad cristalina en el InAlN superior o similar a las registradas en la literatura hasta el momento^[Kat05,Zho07,Lor08,Ive08,Sah09,Keh09,Zho09,Gac10,Xue11,Gac11,Ich12,Edm12]. Los diagramas de SAED mostrados en la Figura 4.15 para preparaciones XTEM de las dos muestras indican pseudomorficidad, como, por otra parte, queda patente en los resultados presentados con anterioridad, ya que las reflexiones asociadas a las redes del InAlN y del GaN en la dirección del parámetro a están alineados en las verticales de los diagramas de SAED. Esto es una confirmación mediante difracción de electrones de lo que se observó en imágenes de HRTEM y con la técnica de RSM. En cambio, debido al pequeño espesor de la subcapa inferior (poco volumen relativo respecto al total de la difracción asociada al conjunto del material que se selecciona con la apertura de SAED más pequeña disponible, de unos 50 nm de diámetro de selección), solo son apreciables puntos de difracción de la capa de InAlN superior. Por otra parte, el hecho de que no se hayan localizado dislocaciones de desajuste en las intercaras entre las distintas capas (Figura 4.14) es otro manifiesto indicativo de la pseudomorficidad

expresada, confirmándose que se trata de heteroestructuras GaN-pHEMT.

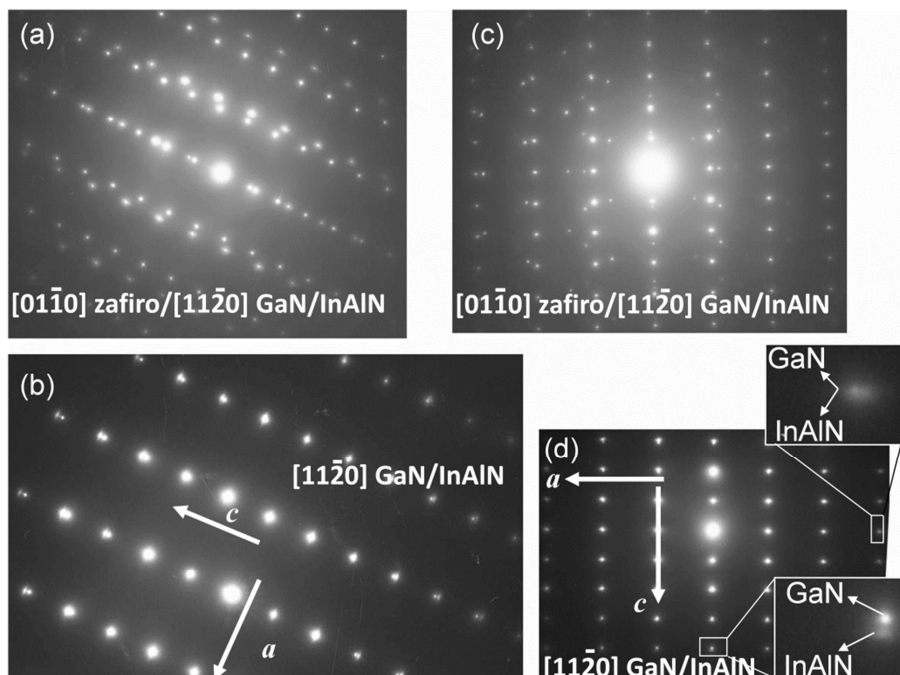


Figura 4.15. Diagramas de SAED de regiones con y sin zafiro para las muestras M1 (a)-(b), y M2 (c)-(d). Ejemplificado en (d), se comprueba que en la dirección a recíproca los puntos de GaN e InAlN se solapan, lo que demuestra el crecimiento pseudomórfico en el plano basal.

En la Figura 4.16 se muestra el diagrama de SAED y una imagen de HRTEM de una preparación PVTEM para la muestra M2 registradas en el eje de zona $[0001]$ de los nitruros, en la que la zona electrón-transparente es tan delgada que solamente está compuesta por la subcapa superior de InAlN. Dado que las reflexiones lejanas en la difracción del diagrama de SAED son simétricas y redondeadas, sin presentar formas alargadas o arqueadas, se deduce alta uniformidad composicional, sin separación de fases^[Men08], como también queda patente en la imagen HRTEM, en la que se muestra una prueba de que en una extensión de la muestra de cientos de nanómetros el contraste es homogéneo, lo que permite que se resuelvan las columnas atómicas de un cristal hexagonal de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ perfectamente enfocado. Esto también se comprueba en las imágenes de preparaciones XTEM (Figuras 4.5 y 4.6), por ejemplo, en la que sólo se ven unos leves y finos contrastes no periódicos a lo largo de la capa, por lo que se descarta la segregación de fase pronunciada, aunque todavía no es

descartable que ocurran efectos de *ordering* atómico y de modulación de composición muy fina. Se debe recordar aquí que las tomas de espectros de EDX en las distintas capas de InAlN para tamaños nanométricos de sonda o de ventana barrida por la sonda nunca ofrecieron datos dispersos de la composición cuantificada por encima del error de la técnica (en torno al 2%), lo que constituye otra prueba irrefutable de que no hay una segregación o modulación de fases evidente a la escala dimensional de volúmenes del material iguales o mayores a los que hasta ahora se ha dado para el InAlN o el InGaN^[Kan09,Bel13].

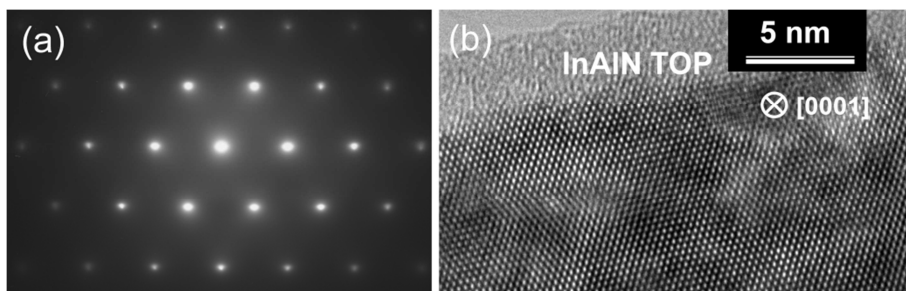


Figura 4.16. Diagrama de SAED (a), e imagen de HRTEM en la dirección basal [0001] (b) para una preparación PVTEM de la muestra M2 en la que sólo persiste la subcapa superior de InAlN.

Sin embargo, es de interés hacer mención al estudio de las dislocaciones de propagación (TD) en estas capas de III-N, ya que revela un comportamiento de nuevo inesperado para el InAlN: en general, las TDs no se propagan más allá de la intercara entre las dos subcapas de InAlN. En la Figura 4.17 se recogen imágenes DC-2B-TEM en modos BF, DF y DF-WB para distintas orientaciones y en ninguna de ellas se puede observar TDs que entren y se propaguen en la subcapa superior de InAlN. Este tipo de bloqueo no es esperable entre redes coherentes, y, en principio, las TDs deberían cruzar la capa de InAlN y llegar hasta la superficie de la heteroestructura. Una posible explicación al comportamiento como filtro de TDs de la intercara entre ambas subcapas de InAlN, es que, teniendo en cuenta la evidente subestequiometría de la subcapa inferior, se formen en esta *clusters* de vacantes de modo que actúen como bloqueadores de las TDs, aunque esta hipótesis está aún por confirmar y es arriesgado hacer conjeturas concluyentes con los datos disponibles. Otros autores^[Jme12] se han encontrado con comportamientos similares de las TDs, explicando esta filtración total o parcial de las dislocaciones como un proceso debido a la compensación de las deformaciones entre las

capas superior e inferior; no obstante, esta explicación no justificaría el fenómeno observado en el caso de las muestras M1 y M2 en la presente tesis doctoral, ya que las deformaciones ε_a y ε_c estimadas para las subcapas superiores de ambas heteroestructuras son de un orden de magnitud menores que las deformaciones medidas en las subcapas inferiores (cálculos realizados sin tener en cuenta la subestequiometría en ambas subcapas inferiores).

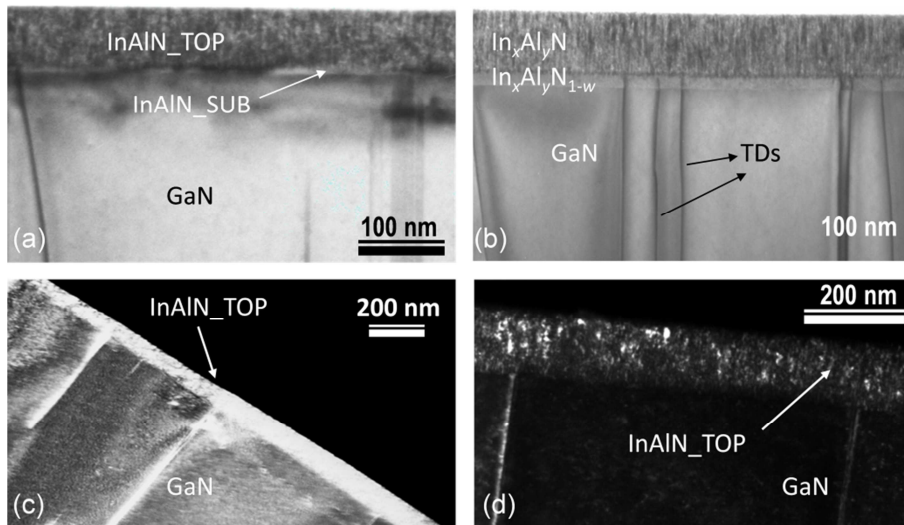


Figura 4.17. Imágenes DC-2B-XTEM de las muestras: M1 en condición BF formada con la excitación de la reflexión $(01\bar{1}0)$ (a), M2 en BF, con (0002) (b), M1, en DF, con $(01\bar{1}0)$ (c), y M2, en DF-WB, para $(01\bar{1}0)$ (d).

En las dos muestras se ha observado que las TDs quedan bloqueadas en su propagación hacia la superficie en el seno de la capa barrera de InAlN, en la intercara de las dos subcapas (inferior y superior), sin importar que su vector de Burgers característico marque que se traten de dislocaciones de carácter parcial de arista, hélice, o mixta.

IV.2. Proceso optimizado de fabricación de heteroestructuras HEMT basadas en el GaN como canal (GaN-HEMTs), con capas barrera de InAlN. Muestras M3 y M4.

La información recopilada durante la caracterización de las muestras M1 y M2 permitió replantear los parámetros óptimos para el crecimiento mediante MBE de las capas barrera de InAlN sobre GaN.

Concretamente, se determinó que habrían de usarse menores velocidades de crecimiento para mejorar la calidad del producto.

IV.2.1. GaN-HEMTs con barrera de InAlN ajustadas a la red (LM) del canal de GaN y espaciador de AlN. Muestra M3.

La estructura por capas de esta nueva muestra se recoge en la Figura 4.18. A diferencia de las muestras M1 y M2, en M3 se añadió una capa espaciadora muy delgada (1,1 nm) de AlN entre la capa activa de GaN y la barrera de InAlN. Esta capa mejora, como se demostrará en siguientes apartados, el comportamiento electrónico del HEMT respecto al que tendría la heterounión GaN/InAlN, al constituir una separación física entre el canal y la barrera, reduciendo la dispersión de portadores de carga debido a defectos en el material barrera^[Kir10]. Por otra parte, esta capa sirve para estabilizar la superficie en los primeros estadios del crecimiento del InAlN, lo que constituye un método habitual en los procesos de fabricación de aleaciones III-N. Así, las relaciones de orientación determinadas para esta heteroestructura son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{InAlN}$ para la dirección perpendicular al plano de crecimiento (ya que, al igual que en las muestras M1 y M2, la muestra M3 está crecida en la dirección del parámetro c) y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[11\bar{2}0]\text{InAlN}$ para la dirección paralela al plano basal.

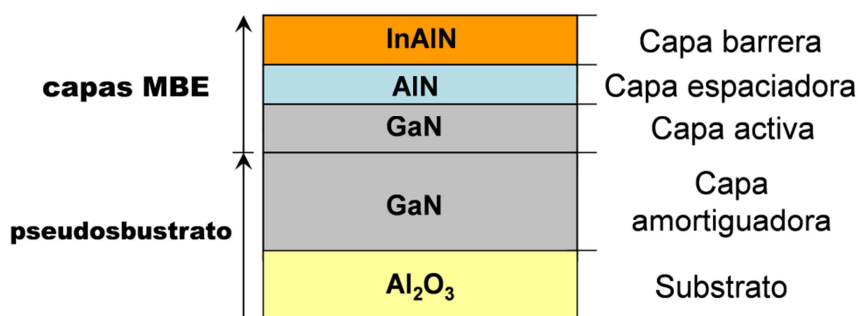


Figura 4.18. Heteroestructura de la muestra M3 crecida mediante el proceso optimizado.

Las condiciones de crecimiento, para la capa barrera, mediante RF-PAMBE en este nuevo caso son: temperatura 420°C, y, a diferencia de lo aplicado para M1 y M2, una velocidad de crecimiento de InAlN de 100 nm/h. De esta forma, la epicapa de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ tiene un espesor de 48 nm, ya que su crecimiento duró 1800 s, y se utilizaron presiones

equivalentes de los haces (BEP) de $0,79 \cdot 10^{-8}$ Torr, para el Al; y de $1,20 \cdot 10^{-8}$ Torr, para el In*. La capa espaciadora de AlN fue crecida por MBE con igual temperatura de crecimiento (740°C) que la capa activa de GaN, y a una velocidad de crecimiento de 350 nm/h (0,1 nm/s).

La caracterización para la muestra M3 mediante TEM y difracción de rayos X es análoga a la realizada para las muestras M1 y M2, de modo que en este apartado se mostrará brevemente el estudio comparativo mediante ambas técnicas para el material optimizado.

En la Figura 4.19 se recoge la caracterización por difracción de rayos X de la muestra M3. Los diagramas de HRXRD para reflexiones lejanas (0006) (Figura 4.19 (a)) muestran un solo pico para el InAlN, lo que demuestra que el compuesto ternario está constituido por una sola capa monocristalina (*single-layered*). Además, el mapa del espacio recíproco (Figura 4.19 (b)) para la reflexión asimétrica ($10\bar{1}5$) prueba que dicha capa es pseudomórfica con respecto al GaN, y sugiere unos valores de parámetros reticulares tensados para el InAlN de $a = 3,1889$ Å y $c = 5,1104$ Å, teniendo por tanto el parámetro a del GaN un valor idéntico al que prácticamente corresponde al de la constante de red (relajada) del nitruro de galio. Con estos valores y aplicando los cálculos explicados para obtener la composición a partir de los valores de a y c , se llega a $x^V = 0,18$, que es el valor pronosticado y buscado para obtener LM-HEMTs basados en el GaN, con capas barrera de InAlN relajadas y pseudomórficas respecto al GaN.

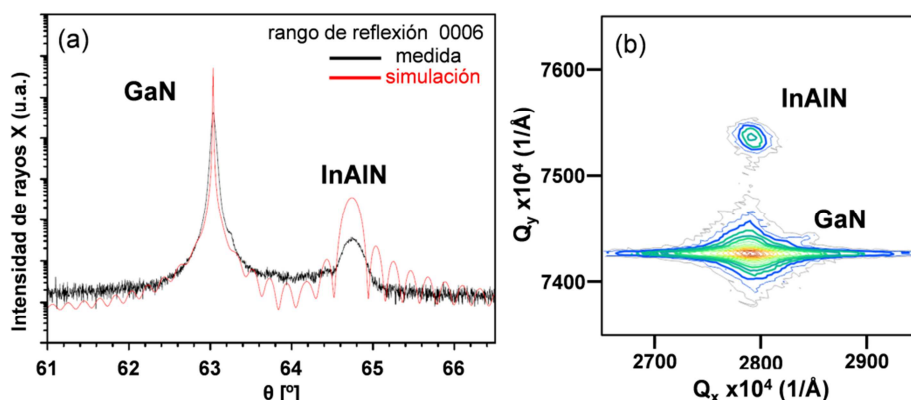


Figura 4.19. Curva de θ - 2θ para la reflexión simétrica (0006) (a), y mapa RSM para la reflexión asimétrica ($10\bar{1}5$) (b), ambos para la muestra M3.

* Entre la fabricación de las muestras M1 y M2 y la muestra M3 el sistema de MBE pasó por un proceso de mantenimiento, por lo que los valores de las BEP de M3 sólo no son directamente comparables a los usados para M1 y M2.

El análisis estadístico de EDX, del que se puede ver un espectro representativo en la Figura 4.20, indica que se ha logrado el crecimiento de la capa de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ con una composición de $x^{\text{EDX}} = 0,1802 \pm 0,0016$, que es prácticamente el valor x^{V} calculado.

A pesar del hecho de que $x^{\text{EDX}} = x^{\text{V}}$ sea una prueba fundamental de que la estructura de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ es estequiométrica, monocristalina, monofásica y de composición homogénea, y de que se comporta elásticamente como es esperado para un material de alta calidad cristalina ($R^{\text{S}}(x) = R^{\text{B}}(x)$), a continuación se demuestra por análisis complementarios que las capas tienen un 50% de N y están libres de defectos estructurales y de inhomogeneidades en su composición.

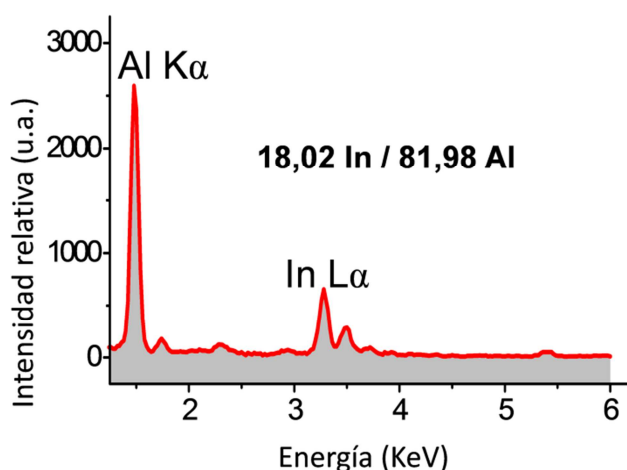


Figura 4.20. Espectro y resultado de estadística EDX de la capa de InAlN .

En la imagen de HRTEM para una preparación XTEM de la muestra (Figura 4.21 (a)) se puede apreciar que el InAlN está ajustado a la red del GaN , y que no hay dislocaciones de desajuste en la intercara. Del mismo modo, en la imagen de campo brillante (Figura 4.21, (b)) muestra un ejemplo del comportamiento mayoritario de las TDs provenientes del GaN , que no se propagan por el InAlN ya que se bloquean en la posición de la capa espaciadora de AlN .

En la Figura 4.22 se muestra el perfil de profundidad de elementos en el espectro SIMS para la muestra M3, donde se demuestra claramente el carácter estequiométrico, ya que la señal de nitrógeno es constante a lo largo de todo el perfil, hecho extensible, como se comprobó mediante EDX, a los elementos del grupo III. Por tanto, en este caso se ha logrado el crecimiento de un material que ajusta su comportamiento elástico al ya preestablecido. Se demuestra, por

consiguiente, que no se puede dar por supuesta la estequiometría de nitruros inéditos crecidos por técnicas o estrategias novedosas hasta tener una evidencia experimental contundente. Este es un complemento necesario para poder afirmar cuál es la naturaleza del material, ya que, como se vio en el caso de las muestras M1 y M2, el cristal puede ser de alta calidad, pero no estequiométrico, con todo lo que eso conlleva respecto a, por ejemplo, la incertidumbre sobre su comportamiento elástico.

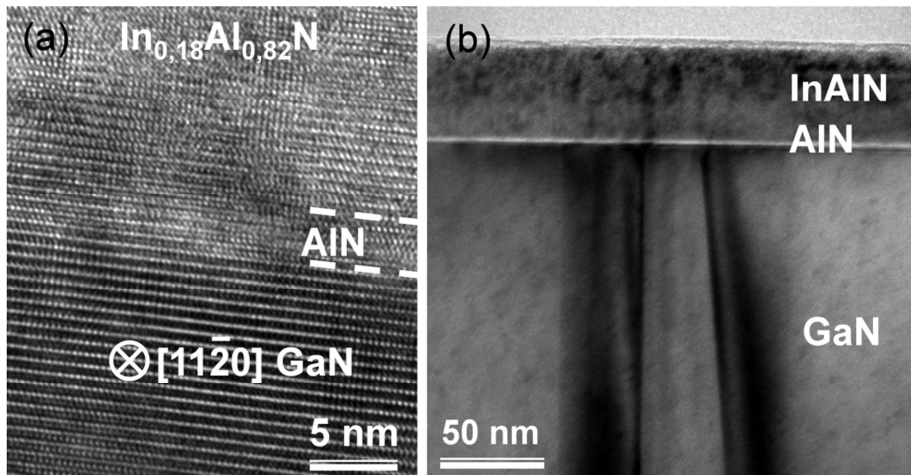


Figura 4.21. Para capas superiores en preparación XTEM de la muestra M3: micrografía HRTEM para el eje de zona $[11\bar{2}0]$ (a), e imagen DC-2B-BF, usando la reflexión (0002), cercana al dicho eje de zona (b).

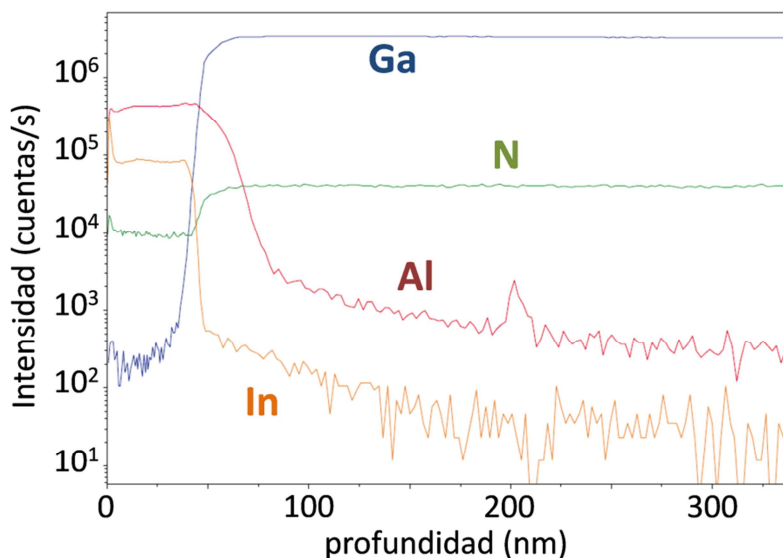


Figura 4.22. Perfil de profundidad de elementos de la muestra M3 realizado por SIMS para las distintas capas componentes de la heteroestructura.

Por otro lado, las imágenes de HAADF, como la mostrada en la Figura 4.23 (a), constituyen una prueba, mediante otra técnica adicional, de que la epicapa de esta heteroestructura no presenta segregación de fases, es homogénea y no tiene defectos estructurales extendidos. Además, en imágenes de HRTEM de una preparación PVTEM de la muestra M3 (Figura 4.23 (b)) no se detectan estructuras de composición segregada de las que suelen ser habituales en aleaciones III-N, como, por ejemplo, la segregación en forma de panal de abeja (*honeycomb*)^[Zho07] o como otras expresiones de separación de fases encontradas con anterioridad por otros autores^[Dim05,Hum07].

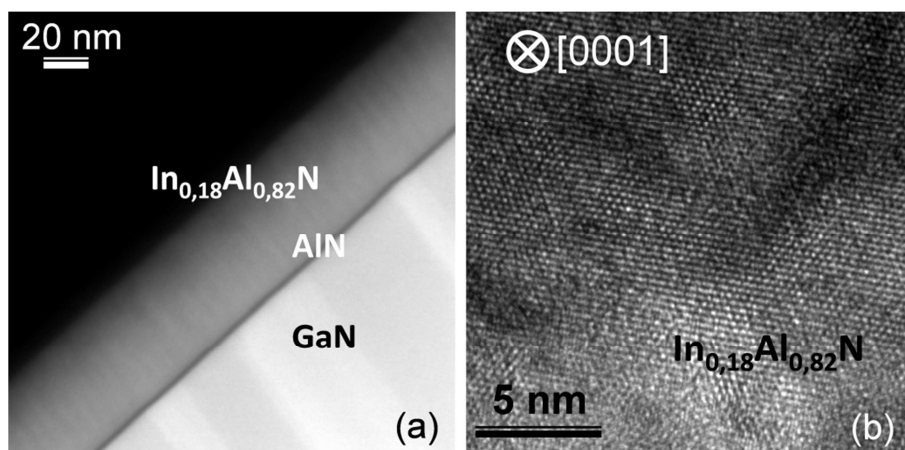


Figura 4.23. Micrografías de HAADF para una preparación XTEM (a), y de HRTEM para una preparación PVTEM (b), de la muestra M3.

IV.2.2. GaN-HEMTs con barrera de InAlN casi ajustadas a la red (NLM) del canal de GaN y espaciadores AlN/GaN/AlN. Muestra M4.

Una vez controlado el proceso de crecimiento de la heteroestructura con capa barrera de InAlN ajustada a la red del GaN (LM-GaN-HEMT), con capa espaciadora simple de AlN, se buscó mejorar las propiedades electrónicas del dispositivo mediante la sustitución del espaciador de AlN por una triple capa espaciadora novedosa compuesta por una secuencia de capas AlN/GaN/AlN (de espesor nominal 0,7 nm/1,1 nm/0,7 nm). Esta triple nanocapa espaciadora permite una mayor separación entre el 2DEG y la capa barrera que la que ocurre en el caso de la heteroestructura de la muestra M3, reduciendo, así, (i) la dispersión de los electrones en el 2DEG por la estructura cristalina de la barrera; y (ii) la filtración de

electrones del 2DEG hacia la capa barrera o el terminal de puerta. Además, el espesor de las capas que forman este triple espaciador es suficientemente bajo como para que, de acuerdo con simulaciones de tipo Poisson-Schrödinger (habituales para el diseño de dispositivos de este tipo de tecnologías), no se forme un segundo 2DEG en la misma nanocapa de GaN ubicada en esta triple capa espaciadora^[Lim10]. Esta triple capa espaciadora fue crecida con idénticas condiciones que las aplicadas para fabricar la capa espaciadora simple de AlN en la heteroestructura de la muestra M3.

En este caso, la capa barrera, de 45 nm de espesor, fue fabricada bajo las mismas condiciones, ya optimizadas, que se usaron para la fabricación mediante RF-PAMBE de la capa barrera en la muestra M3: temperatura de crecimiento de 420°C, velocidad de crecimiento de 100 nm/h y presiones equivalentes de los haces (BEP) de $0,79 \cdot 10^{-8}$ Torr, para el Al; y $1,2 \cdot 10^{-8}$ Torr, para el In. En la Figura 4.24 se muestra el esquema de la heteroestructura HEMT de la muestra M4. Nuevamente, las relaciones de orientación cristalográfica para esta heteroestructura son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3/[0001]\text{III-N}$, para la dirección perpendicular al plano de crecimiento; y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[11\bar{2}0]\text{III-N}$ y $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3/[01\bar{1}0]\text{III-N}$, para las direcciones paralelas al plano basal.

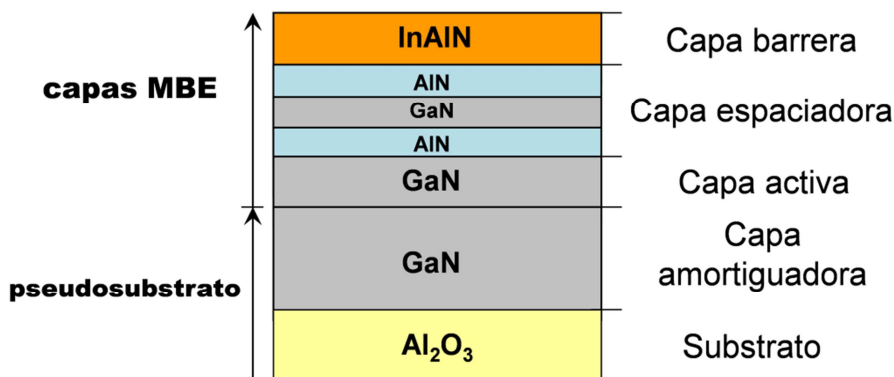


Figura 4.24. Esquema de la heteroestructura de la muestra M4.

En la Figura 4.25 (a) se recoge la curva θ - 2θ de XRD realizada en alta resolución para la reflexión (0004), de la que se infiere que se ha obtenido una monocapa de InAlN. A pesar de no ser una reflexión tan lejana como la (0006), el proceso de crecimiento MBE ya fue optimizado para la muestra M3, con lo que no se consideró necesario comprobar la naturaleza de capa simple de la barrera con reflexiones más lejanas. El mapa de espacio recíproco para la reflexión asimétrica (10 $\bar{1}$ 5) (mostrado en la Figura 4.25 (b)) muestra, además, el carácter

pseudomórfico de la capa barrera de InAlN respecto al plano basal del GaN. El valor de los parámetros reticulares, obtenidos a partir de estos RSM ($a = 3,1853 \text{ \AA}$ y $c = 5,1318 \text{ \AA}$), permite deducir una composición de la capa de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($x + y = 1$) de $x = 0,1962$.

Por otra parte, el valor composicional hallado experimentalmente, como media estadística de los resultados para dicha composición obtenidos por EDX, de la capa barrera de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{N}$ corresponde a $x = 0,2000 \pm 0,0022$, muy cercano al valor calculado a partir de la ley de Vegard y los parámetros reticulares experimentales medidos por HRXRD.

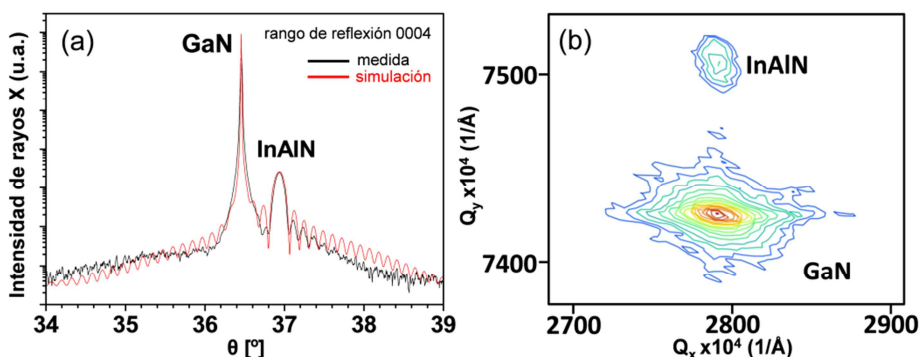


Figura 4.25. Diagrama de HRXRD (a), y mapa de RSM (b) para la muestra M4.

Aunque este valor de composición implica que la capa de InAlN no es totalmente LM respecto al GaN (aunque está cercana a esa condición), la variación no es tan significativa como para producir un estado de deformación suficiente como para deteriorar el comportamiento electrónico del HEMT, que, en este caso, más que empeorar, en el balance mejora dicho comportamiento debido a la introducción de la triple capa espaciadora. Además, desde el punto de vista estructural, la capa barrera prácticamente se puede considerar LM respecto al GaN, a pesar de que su espesor crítico, según el modelo de Fischer et al.^[Fis94], está en torno a los 120 nm y por tanto, el material no está relajado, como indican sus deformaciones elásticas y biaxiales: $\varepsilon_o = -0,37\%$ y $\varepsilon_c = 0,12\%$. Se debe recordar que la capa barrera de $\text{In}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}$ en la muestra M3 tiene unas deformaciones, medidas mediante HRXRD, de $\varepsilon_o = 0,006\%$ y $\varepsilon_c = -0,01\%$. Es decir, a todos los efectos, la barrera de la muestra M3 se considera no deformada y, también, ajustada a la red del GaN, ya que el desajuste del parámetro reticular a de la capa barrera de M3, respecto al correspondiente de la capa activa de GaN, es de $f = 0,006\%$.

Las imágenes HAADF (Figura 4.26 (a)) dan una prueba fidedigna de la homogeneidad química de las capas espaciadoras (AlN/GaN/AlN) y barrera ($\text{In}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{N}$) en la heteroestructura de la muestra M4. En la Figura 4.26 (a) también es posible apreciar que las intercaras entre estas capas son abruptas, lo que indica una gran precisión a nivel de monocapa atómica a la hora de producir estas intercaras; como, por otro lado, se comprueba mediante el análisis de las imágenes de HRTEM (Figura 4.26 (b)) de dichas intercaras, en las que, además, se puede apreciar la alta calidad cristalina de la epitaxia generada en el proceso de MBE.

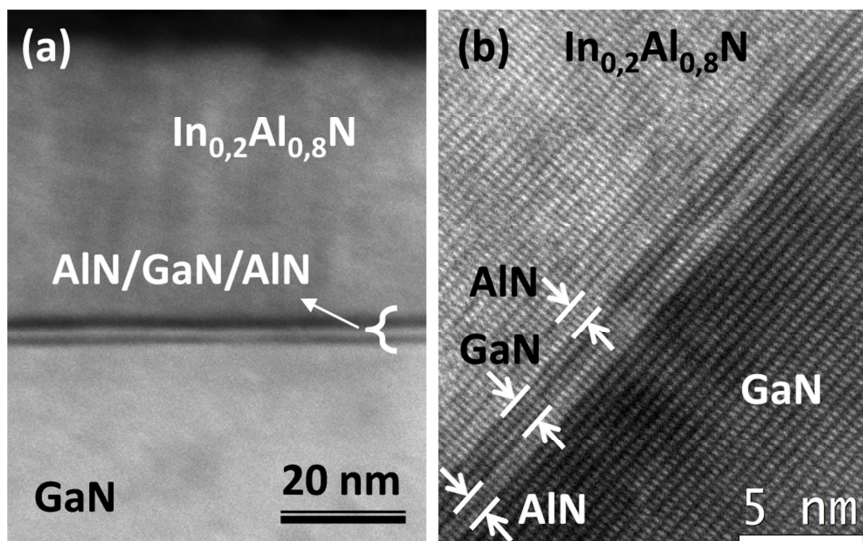


Figura 4.26. Imágenes de HAADF (a), y de HRTEM (b) de las capas III-N crecidas por MBE en la muestra M4 (preparación XTEM).

Por otra parte, las micrografías TEM tomadas en condiciones de DC y 2 haces, tales como las presentadas en la Figura 4.27 (a) dan una idea general de la calidad de las capas barrera, que pueden considerarse libres de defectos extendidos (dominios de inversión, fallos de apilamiento, TDs) y sin grandes desviaciones en su composición química (separación de fase o modulación composicional). De nuevo, se comprueba que la mayoría de TDs que provienen del GaN paran bajo la triple capa espaciadora, antes de llegar a la capa barrera (Figura 4.27 (b) y (c)), de forma similar a como ocurría en la muestra M3, aunque este fenómeno se hace más habitual en el caso de la muestra M4, seguramente dado que el hecho de introducir una triple capa espaciadora, en lugar de una sola,

aumenta la probabilidad de aniquilación de estos defectos debido a los cambios químicos radicales que suponen las intercaras abruptas.

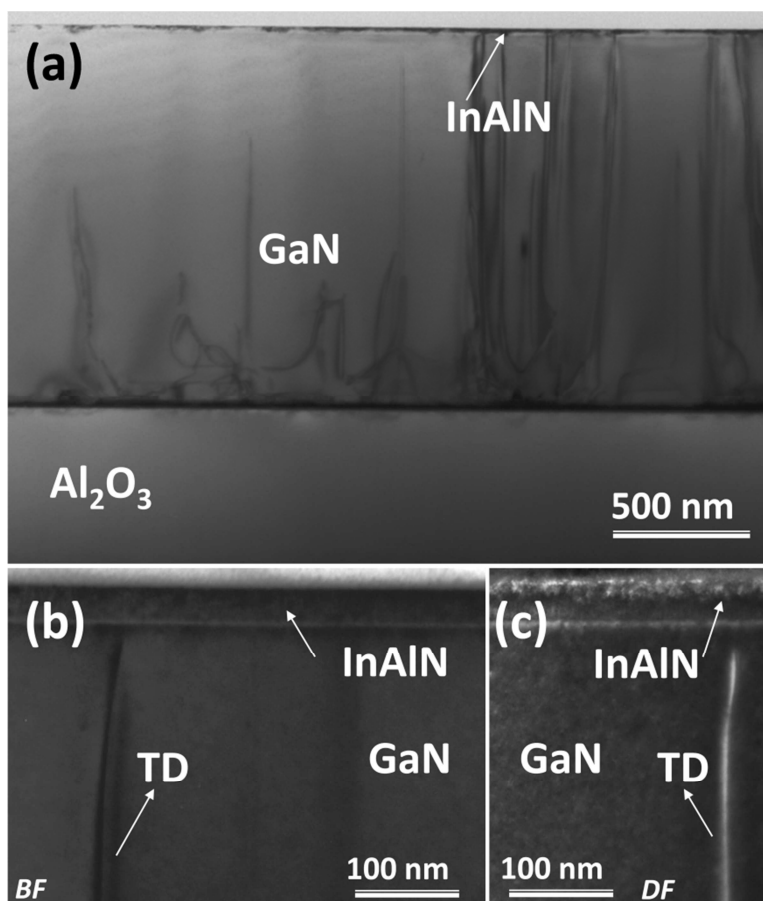


Figura 4.27. Micrografías de la muestra M4: BF panorámica de la preparación XTEM orientada a lo largo del eje de zona $[01\bar{1}0]$ zafiro/ $[11\bar{2}0]$ III-N (a); DC-2B-BF-XTEM (b), y DC-2B-DF-XTEM para la reflexión (0002) excitada cerca del eje de zona $[11\bar{2}0]$ de los nitruros (c).

IV.3. Propiedades electrónicas y como filtro en el avance de TDs.

Por último, se deben discutir aspectos electrónicos y estructurales acerca de las muestras M1 a M4. Las capas barrera de estas muestras son demasiado gruesas para ser usadas en heteroestructuras de dispositivos GaN-HEMTs reales, que suelen usar capas de entre 5 y 20 nm. El alto espesor con que fueron crecidas estas epicapas de InAlN responde a propósitos de investigación y caracterización acerca del

proceso de fabricación de la heteroestructura. Sin embargo, a partir de este proceso, como en el caso de otras muestras estudiadas en el marco de esta tesis, se desarrollaron heteroestructuras HEMT viables para su implantación en los correspondientes sistemas electrónicos. Así, es posible conocer las propiedades electrónicas (movilidad, densidad electrónica, resistividad, frecuencia de corte...) del 2DEG generado en las heteroestructuras de las muestras estudiadas en la presente tesis, o, en su caso, de heteroestructuras análogas fabricadas con el mismo proceso RF-PAMBE (idénticos parámetros de crecimiento), pero en los que se ha cambiado el espesor de la capa barrera, para producir un GaN-HEMT funcional.

Así, mediante efecto Hall, se determinaron las propiedades electrónicas para heteroestructuras GaN-HEMT similares a las correspondientes a todas las muestras, M1 a M4 (sin producir bicapas en las heteroestructuras de M1 y M2), pero con capas barrera de menor espesor. En la Tabla 4.5^[Lim10,Lim11] se recogen estas medidas de efecto Hall, y se indica (i) la muestra estudiada en esta tesis y que es análoga a aquella de la que se han obtenido dichas propiedades electrónicas, (ii) la capa espaciadora usada, y (iii) el espesor de la capa de InAlN usada en la heteroestructura correspondiente a dichas propiedades.

Tabla 4.5. Densidades de portadores por cuadrado y movilidades electrónicas para heteroestructuras LM-GaN-HEMTs análogas a las de las muestras M1 a M4.

Muestra	Capa espaciadora	Espesor de InAlN (nm)	Densidad n_s (cm ⁻²)	Movilidad μ (cm ² /Vs)
M1-M2	-	20	$3 \cdot 10^{11}$	110
M3	AlN	10	$4 \cdot 10^{12}$	220
M4	AlN/GaN/AlN	8	$1,7 \cdot 10^{13}$	570

A pesar de que los valores de movilidad obtenidos para los 2DEG producidos en estas heteroestructuras GaN/InAlN resultaron ser bastante más bajos que los valores del mismo parámetro para el estado-del-arte en el momento de la fabricación de las muestras M1 a M4 (en torno a 1100 cm²/Vs)^[Chu09,Lee11], se puede apreciar como la introducción de la capa espaciadora mejora ampliamente las propiedades electrónicas más representativas de las heteroestructuras, siendo la novedosa triple nanocapa AlN/GaN/AlN la mejor de las opciones desde el punto de vista de su implementación a nivel tecnológico. Por otra parte, hay que destacar que los dispositivos

GaN-HEMTs con capas barreras de InAlN no tienen la limitación intrínseca de aquéllos que usan capas barrera de AlGaIn (no pueden crecer como heteroestructuras LM), aunque ciertamente los números mostrados en la tabla 4.5 distan aún mucho de los típicos para HEMTs de AlGaIn. La siguiente opción, por tanto, fue sustituir el uso de InAlN para fabricar las capas barrera por el cuaternario InAlGaIn (manteniendo el uso de la triple capa espaciadora), para mejorar las propiedades electrónicas de los GaN-HEMTs, sin renunciar a superar la problemática debido al uso de AlGaIn como capa barrera. Los resultados de este nuevo estudio se presentan en el siguiente capítulo.

Además, los resultados acerca de la propagación de las dislocaciones de propagación a lo largo de las heteroestructuras de las muestras M1 a M4, presentados en apartados anteriores, demuestran que las nanocapas espaciadoras, de forma más pronunciada en el caso de la triple capa espaciadora en la heteroestructura de la muestra M4, añaden una propiedad estructural beneficiosa, además de las propiedades electrónicas que puedan producir: sirven como filtro eficaz de TDs. Sin embargo, el hecho de no poder reproducirse las condiciones (no estequiométricas) de crecimiento de las capas barrera M1 y M2, además de tener en cuenta que dichas condiciones dan lugar a una heteroestructura defectuosa desde el punto de vista del dispositivo electrónico, hace que no sea posible ni deseable replicar las estructuras de estas dos muestras, a pesar de que en las interfases de estas capas barreras también se bloqueen las TDs.

El hecho de que, en todas las muestras de este capítulo, se haya detectado que la mayoría de TDs no alcanzan la capa barrera (o, en el caso de M1 y M2, la subcapa superior de la capa barrera) no debe confundirse con un efecto debido a:

- El ángulo de orientación de la muestra respecto al haz de electrones, ya que no se aprecia que las TDs filtradas atraviesen la capa barrera, para cualquier ángulo en que la muestra se oriente.
- La preparación TEM de la muestra en sección transversal, ya que, en el proceso de desbastado mecánico y ataque iónico hasta alcanzar la electrón-transparencia, haber eliminado exactamente la sección de las TDs dentro de la capa barrera para un alto porcentaje de éstas es muy poco probable.

- Una negligencia en la caracterización por TEM de la muestra, debido a que las TDs, al llegar al espaciador (o las interfases entre las subcapas de InAlN, en el caso de las muestras M1 y M2) cambiaran su dirección de propagación, formando una red de dislocaciones bajo la capa barrera. De ser así, las imágenes DC-2B-TEM, BF y DF, para las preparaciones PVTEM habrían revelado dichas redes de dislocaciones, ya que las capas barrera, en las muestras de M1 a M4, tienen todos espesores considerablemente menores del correspondiente a la electrón-transparencia en los microscopios TEM usados. Sin embargo, en ningún caso se detectaron tales redes de dislocaciones.

IV.4. Bibliografía.

- [Bai96] A.E. Bair, T.L. Alford, S. Segó, Z. Atzmon y R.J. Culbertson, *Mat. Chem. and Phys.* 46, 283, (1996).
- [Bel13] K. G. Belyaev, M. V. Rakhlin, V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, Y. V. Kuznetsova, M. V. Zamoryanskaya, S. V. Ivanov, A. A. Toropov, *Phys. Stat. Sol. C*, 10, 527 (2013).
- [But05] K.S.A. Butcher, T.L. Tansley, *Superlatt. Microstruct.*, 38, 1 (2005).
- [Chu09] J. W. Chung, O. I. Saadat, J. M. Tirado, X. Gao, S. Guo, T. Palacios, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 30, 904 (2009).
- [Dim05] E. Dimakis, K. Tsagaraki, E. Iliopoulos, Ph. Komninou, Th. Kehagias, A. Delimitis y A. Georgakilas, *J. Crystal Growth*, 278, 367, (2005).
- [Edm12] C. Edmunds, L. Tang, D. Li, M. Cervantes, G. Gardner, T. Paskova, M. J. Manfra, O. Malis, *J. Electron. Mater.*, 41, 881 (2012).
- [Fis94] A. Fischer, H. Kühne, H. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 73, 2712 (1994).
- [Gac10] Z. Gacević, S. Fernández-Garrido, D. Hosseini, S. Estradé, F. Peiró, E. Calleja, *J. Appl. Phys.*, 108, 113117 (2010).
- [Gac11] Z. Gacević, S. Fernández-Garrido, J. M. Rebled, S. Estradé, F. Peiró, E. Calleja, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 031103 (2011).
- [Gus06] A.I. Gusev, *Phys. – Uspekhi*, 49, 693 (2006).
- [Har04] V. S. Harutyunyan, P. Specht, J. Ho, E. R. Weber, *Defect Diff. Forum* 226, 79 (2004).

- [Hum07] C. Hums, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, E. Alves, Appl. Phys. Lett., 90, 022105 (2007).
- [Ich12] J. Ichikawa, Y. Sakai, Z. Chen, K. Fujita, T. Egawa, Jap. J. Appl. Phys., 51, 01AF07 (2012).
- [Ive08] T. Ive, O. Brandt, X. Kong, A. Trampert, K. H. Ploog, Phys. Rev. B, 78, 035311 (2008).
- [Jme12] V. N. Jmerick, *Kinetics of metal-rich PA MBE of AlGaIn-heterostructures for UV-optoelectronics*, 4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Ref. Tu-1i, Julio 2012.
- [Kan09] T.T. Kang, M. Yamamoto, M. Tanaka, A. Hashimoto, A. Yamamoto, J. Appl. Phys., 106, 053525 (2009).
- [Kat05] D. S. Katzer, D.F. Strom, S.C. Binari, B.V. Shanabrook, A.Torabi, L. Zhou, D.J. Smith, J. Vac.Sci. Technol. B, 3, 23 (2005).
- [Keh09] T. Kehagias, G. P. Dimitrakopoulos, J. Kioseoglou, H. Kirmse, C. Giesen, M. Heuken, A. Georgakilas, W. Neumann, Th. Karakostas y P. Komninou, Appl. Phys. Lett., 95, 071905 (2009).
- [Kir10] L. Kirste, T. Lim, R. Aidam, S. Müller, P. Waltereit, O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. A, 207, 1338 (2010).
- [Lee11] D. S. Lee, J. W. Chung, H. Wang, X. Gao, S. Guo, P. Fay, T. Palacios, IEEE Electr. Dev. Lett., 32, 755 (2011).
- [Lim10] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, R. Quay, S. Müller, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett., 96, 252108 (2010).
- [Lim10] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, S. Müller, O. Ambacher, Phys. Stat. Sol. C, 7, 1958 (2010).
- [Lim11] T. Lim, *Materiales Ternarios y Cuaternarios para Barreras de HEMTs basados en Nitruros*, Tesis Doctoral, Friburgo, Alemania (2011).
- [Lor08] K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, S. Pereira, I.M. Watson, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, J. Cryst. Growth, 310, 4058-4064 (2008).
- [Men08] F. Y. Meng, M. Rao, N. Newman, S. Mahajan, Acta Mater., 56, 5552 (2008).
- [Mor09] F. M. Morales, D. González, J. G. Lozano, R. García, S. Hauguth-Frank, V. Lebedev, V. Cimalla y O. Ambacher, Acta Materialia, 57 5681 (2009).
- [Nak75] S. Nakagura, T. Kusunoki, F. Kakimoto, Y. Hirotsu, J. Appl. Cryst., 8, 65 (1975).

- [Sah09] S.L. Sahonta, G. P. Dimitrakopoulos, T. Kehagias, J. Kioseoglou, A. Adikimenakis, Appl. Phys. Lett., 95, 021913 (2009).
- [Xue11] J. S. Xue, Y. Hao, X. W. Zhou, J. C. Zhang, C. K. Yang, X. X. Ou, L. Y. Shi, H. Wang, L. A. Yang, J. F. Zhang, J. Cryst. Growth, 314, 359 (2011).
- [Zho07] L. Zhou, D. J. Smith, M. R. McCartney, Appl.Phys.Lett., 90,081917 (2007).
- [Zho09] L. Zhou, D.A. Cullen, D.J. Smith, M.R. McCartney, A. Mouti, M. Gonschorek, E. Feltin, J.F. Carlin y N. Grandjean, Appl. Phys. Lett., 94, 121909 (2009).

Capítulo V

HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones cuaternarias de InAlGaN.

V.1. Optimización de la fabricación de GaN-HEMTs con triple espaciador y barrera de InAlGa_N. Muestras M5 a M9.

V.1.1. Parámetros de crecimiento para la epitaxia de haces moleculares de las heteroestructuras.

V.1.2. Caracterización mediante HRXRD.

V.1.3. Caracterización mediante TEM/STEM.

V.1.3.1. Caracterización estructural.

V.1.3.2. Comportamiento de las TDs.

V.1.3.3. Caracterización y cálculo composicional.

V.2. Heteroestructuras para dispositivos GaN-HEMTs funcionales. Muestras M10 y M11.

V.2.1. Parámetros de crecimiento para las muestras M10 y M11.

V.2.2. Caracterización mediante TEM/STEM.

V.3. Comparación de las muestras M5 a M11 con una muestra análoga de GaN-HEMT comercial de grado industrial con capa barrera de AlGa_N. Muestra M12.

V.3.1. Parámetros de crecimiento de la muestra M12.

V.3.2. Caracterización mediante HRXRD.

V.3.2. Caracterización mediante TEM/STEM.

V.4. Comparación de los valores de las propiedades electrónicas de GaN-HEMTs convencionales con barrera de AlGa_N respecto a las alternativas con barreras de InAlN e InAlGa_N.

V.5. Bibliografía.

Una vez resuelta la fabricación de capas barrera ternarias de InAlN para heteroestructuras LM-GaN-HEMT, el siguiente paso en la ingeniería de capas para este tipo de dispositivos consistió en proponer el uso de capas barrera formadas por la aleación cuaternaria InAlGaIn y desarrollar las heteroestructuras diseñadas. Así, se fabricaron y caracterizaron las muestras M5 a M8. En esta última muestra de la serie (M8), a diferencia de las estructuras estudiadas hasta este punto, se hizo uso de un sustrato de SiC, que presenta ventajas añadidas, ya comentadas en el capítulo 1, respecto al uso del zafiro como sustrato. No obstante, el grado de control en el proceso de fabricación de estas heteroestructuras GaN-HEMT, sobre SiC, con barrera de AlGaIn está optimizado, ya que, aun siendo un sustrato más caro, es el que finalmente se integra en dispositivos reales, comercializados por el Instituto Fraunhofer IAF de Friburgo, para sistemas de comunicación de radiofrecuencias, maximizándose las propiedades electrónicas y la estabilidad estructural y composicional del dispositivo. Posteriormente, la muestra M9 se usó para comprobar el grado de control que sobre el crecimiento de capas de InAlGaIn se había obtenido, tras el conocimiento acumulado en la fabricación y caracterización de las muestras anteriores. También se produjeron y estudiaron, a continuación, otra serie de muestras (M10 y M11) que cuentan con estructuras más elaboradas y próximas a lo que sería un ensamblaje definitivo de un dispositivo GaN-HEMT completo, en estos casos, en lugar de haber sido fabricadas expresamente para su caracterización, cuentan con capas barrera de aproximadamente 4 nm y capas recubridoras o tope de GaN (*GaN-cap*). Finalmente, la muestra M12, en la que se usa una capa barrera de AlGaIn, permite comparar los resultados obtenidos en las heteroestructuras crecidas con una muestra análoga optimizada a un nivel de grado comercial. Todo el conocimiento acumulado, sirve para afrontar un nuevo reto para la ingeniería de este tipo de dispositivos, es el hito de procesar GaN-HEMTs sobre silicio, sustrato de menor coste económico y más extendido en tecnología de semiconductores; aspecto que se desarrollará en el capítulo 7 de la presente tesis doctoral.

V.1. Optimización de la fabricación de GaN-HEMTs con triple espaciador y barrera de InAlGaN. Muestras M5 a M9.

V.1.1. Parámetros de crecimiento para la epitaxia de haces moleculares de las heteroestructuras.

En la Figura 5.1 se presentan los esquemas de las heteroestructuras de las muestras M5 a M9. La estructura de capas a la izquierda de la figura corresponde a las muestras M5, M6, M7 y M9, mientras que a la derecha se representa la heteroestructura de la muestra M8, en la que el pseudosubstrato cuenta con algunas modificaciones respecto a los otros casos; no sólo se emplea 4H-SiC en lugar de Al_2O_3 como sustrato, sino que, para favorecer la mejor afinidad química entre las estructuras cristalinas del sustrato y los nitruros, se creció a baja temperatura una capa de nucleación de aproximadamente 150 nm de AlN, que, en este caso, se suma al GaN para constituir la zona amortiguadora. Al igual que los GaN-HEMTs con capas barrera de InAlN en la muestra M4, en todas las muestras se hace uso del triple espaciador de AlN/GaN/AlN, justificado por los buenos resultados electrónicos previamente observados. En este subapartado se ofrecen detalles sobre las condiciones de crecimiento por MBE de las capas activa, espaciadoras, barrera y GaN-*cap* de las distintas heteroestructuras.



Figura 5.1. Heteroestructura de las muestras M5 a M9.

Como quedará demostrado más adelante, las relaciones de orientación para estas heteroestructuras son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[0001]\text{SiC}$ / $[0001]\text{AlN}$) / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{InAlGaN}$ para la dirección perpendicular al plano de crecimiento, y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ ($[11\bar{2}0]\text{SiC}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$) / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ /

$[1\bar{1}\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[1\bar{1}\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[1\bar{1}\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[1\bar{1}\bar{2}0]\text{InAlGaIn}$ para la dirección paralela al plano basal.

Sobre el pseudosubstrato $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiC}/\text{AlN})/\text{GaN}$, donde la capa amortiguadora de $(\text{AlN}/)\text{GaN}$ fue crecida por MOCVD, con parámetros de crecimiento optimizados, se depositó, haciendo uso de la técnica RF-PAMBE, una capa activa de aproximadamente 100 nm de GaN. Los espesores finales de la capa de GaN, incluyendo tanto la capa amortiguadora como la activa, son distintos para cada muestra: 2,12 μm para el caso de la muestra M5; 1,70 μm para M6; 1,35 μm para M7; 1,96 μm para M8; y 1,60 μm para M9. La triple capa espaciadora de $\text{AlN}/\text{GaN}/\text{AlN}$ (con espesores nominales de 0,7 nm para el AlN y de 1,1 nm para el GaN) fue crecida a la misma temperatura que la capa activa de GaN (740°C) y a una velocidad de crecimiento de 350 nm/h (esto es, aproximadamente 0,1 nm/s). Sobre esta capa espaciadora se produjo el crecimiento epitaxial de la capa barrera de InAlGaIn , con distintos parámetros de crecimiento para las distintas muestras. En la Tabla 5.1 se presentan, para las muestras M5 a M9, dichos parámetros de crecimiento RF-PAMBE utilizados para conseguir estas capas barrera: temperatura y velocidad de crecimiento y las presiones equivalentes de los haces de cada elemento.

Tabla 5.1. Parámetros de crecimiento de MBE para el InAlGaIn en las muestras M5 a M9.

Muestra	T (°C)	Veloc. (nm/h)	In-BEP (10^{-8} Torr)	Al-BEP (10^{-8} Torr)	Ga-BEP (10^{-8} Torr)	Espesor (nm)
M5	420	125	1,10	0,73	0,60	45
M6	420	120	1,10	0,73	2,00	50
M7	580	150	2,00	0,73	1,62	40
M8	580	150	2,30	0,73	1,58	40
M9	610	150	13,00	0,60	7,00	20

V.1.2. Caracterización mediante HRXRD.

En la Figura 5.2 se pueden observar las curvas θ - 2θ para las muestras M5 a M9, que exhiben las reflexiones (0002) de la capa activa de GaN y de la capa barrera de InAlGaIn . Se observa que los picos correspondientes a las barreras en las muestras M5 y M9 no son tan abruptos como en el caso de las restantes heteroestructuras.

De cualquier modo, aunque los picos en las curvas de la Figura 5.2 pueden interpretarse como indicadores de que sólo se ha crecido una única capa barrera en cada caso (salvo en el de las muestras M5 y M9, ya que no se han obtenido picos lo suficientemente delgados), es fundamental un estudio en reflexiones más lejanas para poder realizar tal afirmación, como quedó patente en la caracterización de las muestras M1 a M4, vistas en el capítulo 4.

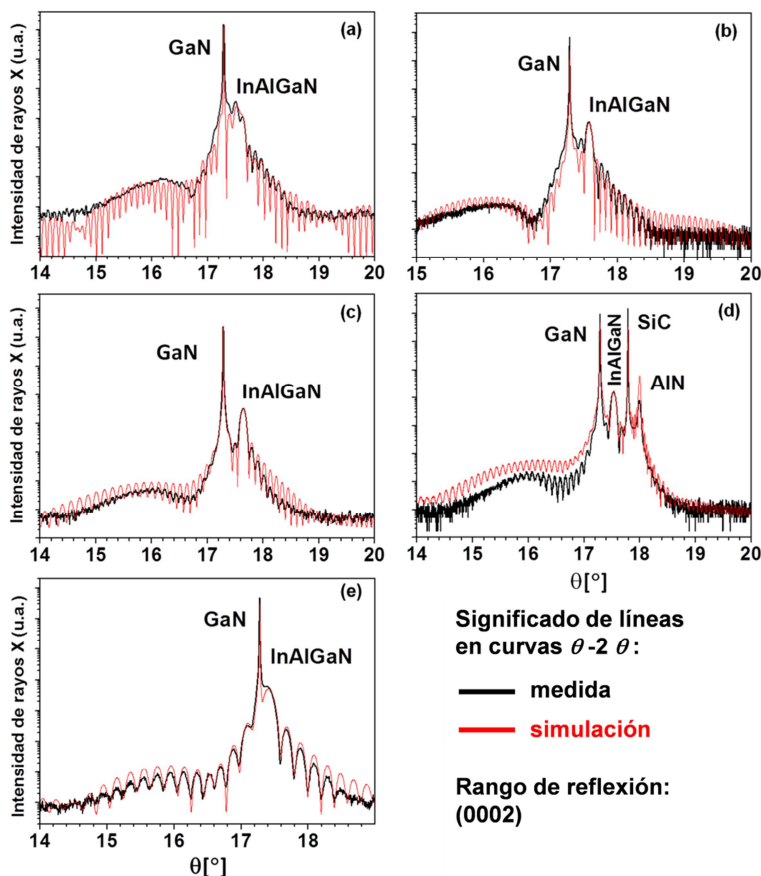


Figura 5.2. Curvas θ - 2θ para reflexión (0002) de muestras M5 (a), M6 (b), M7 (c), M8 (d) y M9 (e).

Por ello, se registraron también curvas θ - 2θ para la reflexión (0004). Dichas curvas se presentan en la Figura 5.3, en la que se puede comprobar que las capas barrera en las heteroestructuras HEMT dan lugar a un único pico de rayos X, salvo en el caso de M5. Por tanto, las curvas HRXRD para reflexiones lejanas confirman la existencia de una única capa de InAlGaN en las heteroestructuras correspondientes a las muestras M6 a M9, mientras que la muestra

M5 presenta dos epicapas barrera de distinto parámetro reticular en el plano de crecimiento, esto es, en principio de distinta composición.

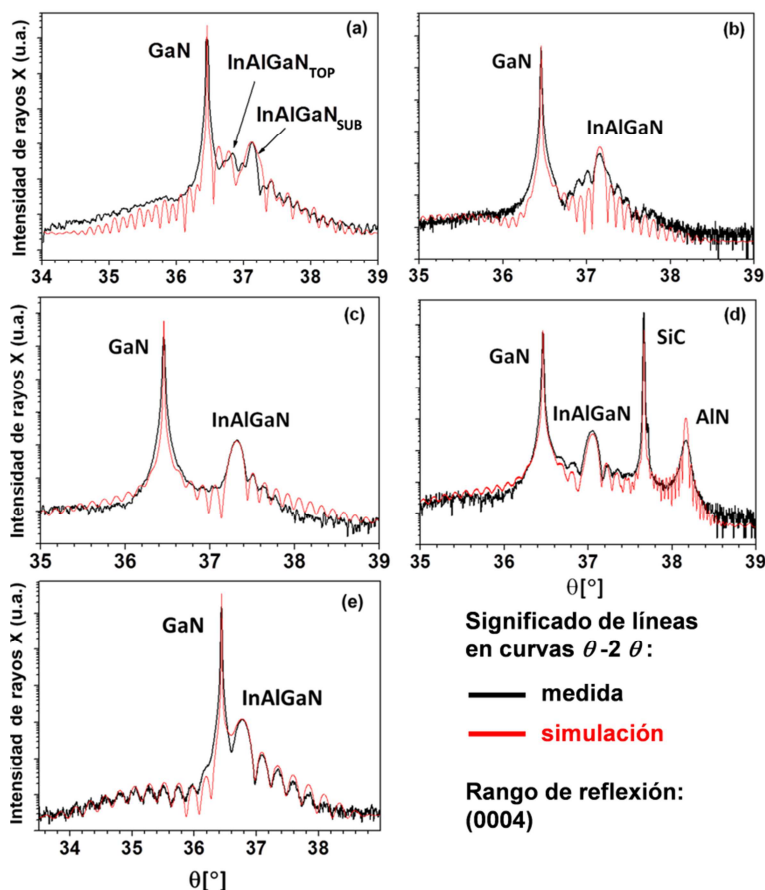


Figura 5.3. Curvas θ -2 θ para reflexión (0004) de muestras M5 (a), M6 (b), M7 (c), M8 (d) y M9 (e).

Más adelante se presentan datos más extensos (basados en caracterización por rayos X y mediante TEM) acerca de esta doble capa barrera en la muestra M5, en la que las subcapas que la forman se indican con las etiquetas TOP y SUB, notación análoga a la usada en los casos de las muestras M1 y M2 en el capítulo 4, pero es oportuno indicar que la muestra M6 (con una única capa de InAlGaN), de hecho, fue fabricada tras la caracterización de M5 que permitió la optimización de sus parámetros de crecimiento, del mismo modo que el adecuado conjunto de parámetros de crecimiento necesarios para obtener la muestra M3 se dedujo tras la caracterización de las muestras M1 y M2, como se explicó en el capítulo 4. Por tanto, los buenos resultados de la muestra M6 son un indicador, de nuevo, de la

importancia y repercusión que tiene el proceso de caracterización en la ingeniería de diseño, y realización y obtención de una heteroestructura óptima.

Por otro lado, los mapas del espacio recíproco (Figura 5.4) demuestran que el crecimiento de la capa barrera es pseudomórfico, referido al parámetro basal, a , con respecto a la capa activa de GaN para las muestras M5 a M8; nótese que para la muestra M9 no se obtuvo RSM. Los parámetros reticulares de ambas capas en las muestras M5 a M9, obtenidos mediante HRXRD, se recogen en la Tabla 5.2. Se puede comprobar que, efectivamente, las capas barrera de InAlGa_N, incluso en el caso de la muestra M5, tienen un parámetro reticular igual (o prácticamente) al de la capa activa de GaN básicamente relajado de deformaciones sobre la que se ha crecido.

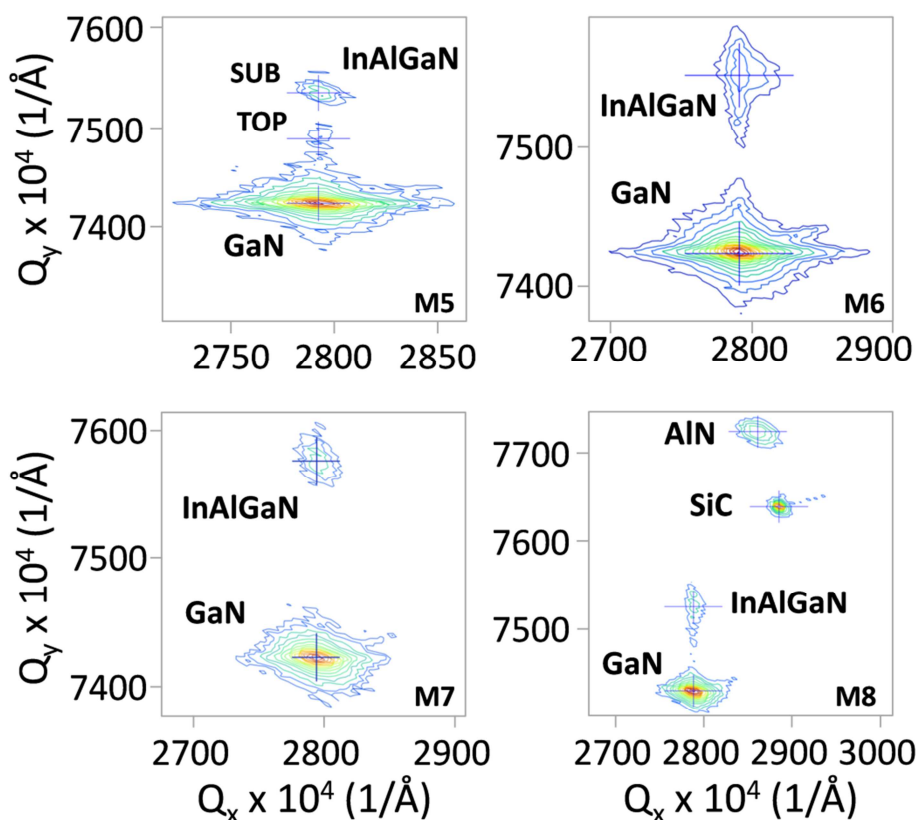


Figura 5.4. Mapas RSM para la reflexión $(10\bar{1}5)$ y las muestras M5 a M8.

Es conveniente destacar que, como se recogen en la Figura 5.4 y en la Tabla 5.2, a pesar de haber sido (no intencionadamente) crecida la capa barrera de la heteroestructura en la muestra M5 como una doble

capa, el carácter pseudomórfico se mantiene en ambas subcapas, del mismo modo que en el caso de las muestras M1 y M2, recogido en el capítulo 4. Por tanto, de igual modo que en dichas muestras, será de interés, desde el punto de vista de la caracterización, aunque no tanto para la optimización del proceso de crecimiento, conocer la composición y espesor de las subcapas que forman la capa barrera en M5, para estudiar su comportamiento mecánico.

Tabla 5.2. Parámetros reticulares correspondientes a las capas de InAlGa_N y la capa activa de GaN medidos mediante HRXRD para las muestras M5 a M9.

Parámetro reticular Muestra - capa		<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
M5	Subcapa inferior (SUB)	3,1858	5,1425
	Subcapa superior (TOP)	3,1858	5,1107
	GaN _{activa}	3,1858	5,1878
M6	barrera	3,1854	5,0978
	GaN _{activa}	3,1854	5,1881
M7	barrera	3,1811	5,0865
	GaN _{activa}	3,1841	5,1894
M8	barrera	3,1924	5,1176
	GaN _{activa}	3,1924	5,1833
M9	barrera	3,1863	5,1428
	GaN _{activa}	3,1860	5,1877

V.1.3. Caracterización mediante TEM/STEM.

V.1.3.1. Caracterización estructural.

• Muestra M5

La Figura 5.5 (a) muestra claramente, mediante una imagen BF para una preparación XTEM, para la muestra M5, orientada a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$ de sus nitruros, que, efectivamente, la capa barrera de InAlGa_N en la heteroestructura está formada por dos subcapas que presentan intensidades de imagen diferentes. El espesor de estas subcapas, obtenido a partir de la micrografía presentada en esta figura, es de 25 nm para la subcapa superior, y de 20 nm para la subcapa inferior. El diagrama de SAED asociado, mostrado en la Figura 5.5 (b), corrobora las relaciones de orientación esperadas en la heteroestructura según el proceso de crecimiento, así como el

carácter pseudomórfico de las capas de InAlGa_N respecto al GaN, que ya indicaba el RSM para esta muestra.

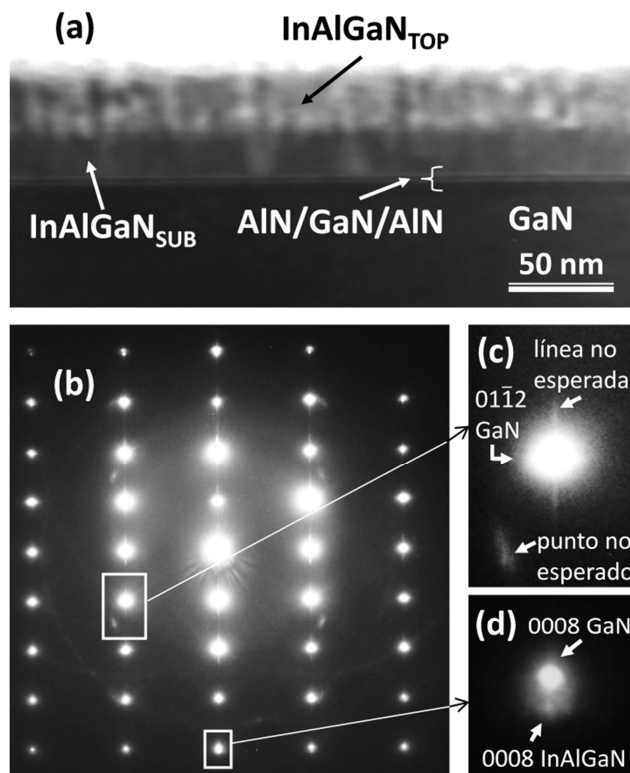


Figura 5.5. Micrografía XTEM en modo BF (a) y diagrama de SAED de la región de la intercara GaN/InAlGa_N (b), ambos para la muestra M5 orientada a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$. Se presentan dos zonas ampliadas del diagrama, (c) y (d).

Este diagrama de SAED, no obstante, presenta dos grupos de señales difractivas de características no usuales para una epicapa perfecta. La primera, consiste en la presencia de 4 puntos tenues de difracción no esperados en el difractograma, tal y como se destaca en la Figura 5.5 (c), que podría deberse a la existencia de pequeños dominios relajados dentro de la subcapa superior de InAlGa_N, que presentarían un pequeño cambio en la orientación respecto al resto de la subcapa, lo que se deduce por el arco formado en torno a dichos puntos^[Mor03i]. La segunda característica advertida como inusual es la aparición de líneas de difracción tenues y alargadas, que aparecen en torno a las reflexiones más intensas correspondientes a la capa de GaN. Estas líneas se deben, muy posiblemente, a defectos planares paralelos a la intercara desarrollados en el GaN con cierta

frecuencia^[Mor03ii,Leb05,Men05,Her06]. Sin embargo, la mayor cantidad de características difractivas correspondientes al GaN y a una de las dos porciones de InAlGa_N, como muestra la Figura 5.5 (d), que por el contraste más continuo de la subcapa inferior se empieza a intuir que es asignable a la zona de InAlGa_N_{SUB}^{*}, aunque no se dedujeron las correspondencias entre cada subcapa y picos en el diagrama HRXRD y el mapa RSM hasta que el estudio TEM no hubo concluido.

Las imágenes de HAADF, como la presentada en la Figura 5.6, son ideales para distinguir con mayor claridad las dos subcapas de la capa barrera, ya que sus composiciones son claramente distintas según se intuye del estudio de HRXRD. La subcapa de mayor intensidad en la imagen, que corresponde a la de un peso atómico efectivo más alto (teniendo en cuenta, para promediar, que es una aleación cuaternaria de AlN, GaN e InN), es, por lo tanto, la subcapa inferior. En esta figura, se comprueba que las capas espaciadoras son de composición homogénea y de intercaras abruptas.

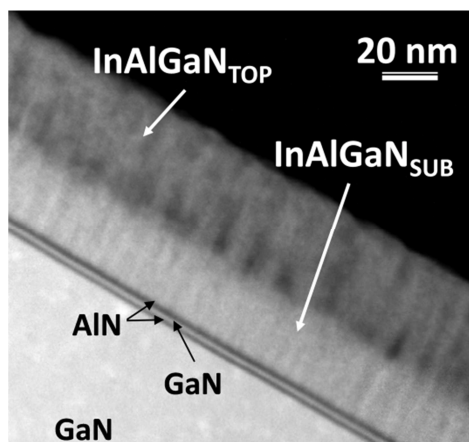


Figura 5.6. Imagen de HAADF para las capas más superficiales de la muestra M5.

En las imágenes de HRTEM tomadas a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$, como la mostrada en la Figura 5.7, para las intercaras GaN/AlN/GaN/AlN/barrera, se ha podido medir el espesor de las capas espaciadoras AlN/GaN/AlN: 0,75/1,0/0,75 nm, respectivamente; y se comprueba que las intercaras entre estas capas son abruptas a nivel atómico. Sin embargo, esto no es lo que ocurre para la intercara dispuesta entre las subcapas del InAlGa_N, aspecto que ya se intuye en

* Debido a que su carácter es más monocristalino que el de la subcapa superior de InAlGa_N, como se confirmará más adelante mediante HRTEM, y como denota el diagrama de HRXRD de la Figura 5.3 (a)

las Figuras 5.5 y 5.6, donde el cambio de intensidad es suave en el paso de una subcapa a otra. En la Figura 5.8 (a) se presenta una imagen de HRTEM que muestra un detalle más claro de dicha intercara, que claramente es ondulada, no abrupta. La estructura cristalina de ambas subcapas de InAlGa_N se muestra en la Figura 5.8 (b) a una escala más panorámica. Los cambios de contraste en dichas imágenes se pueden deber a pequeños cambios de orientación cristalina o de composición entre subgranos de la subcapa superior; de hecho, éste podría ser el origen de los arcos observados en el diagrama de SAED de la muestra, en la Figura 5.5 (c). Se debe advertir que estas imágenes fueron registradas en las zonas de menor espesor, por lo que se puede comprobar que la estructura de mosaico* de la subcapa superior es menos compacta, y fue más sensible al ataque iónico durante la preparación de la muestra TEM. Este hecho permite distinguir con mayor claridad, en las imágenes HRTEM, la intercara entre las dos subcapas, además de deducirse, de los claroscuros, la formación de dominios cristalinos con ciertas incoherencias en sus redes en la subcapa superior.

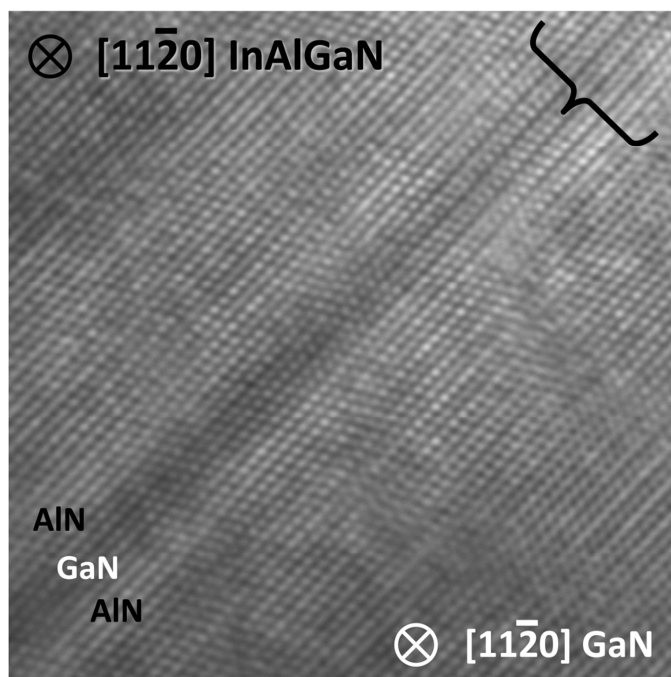


Figura 5.7. Micrografía de HRTEM de las intercara GaN/AlN/GaN/AlN/InAlGa_N_{SUB} para la muestra M5.

* Dicha estructura está conformada por subgranos con muy baja desorientación cristalina entre unos y otros, aunque se insiste en que, básicamente, las subcapas de InAlGa_N son monocristalinas.

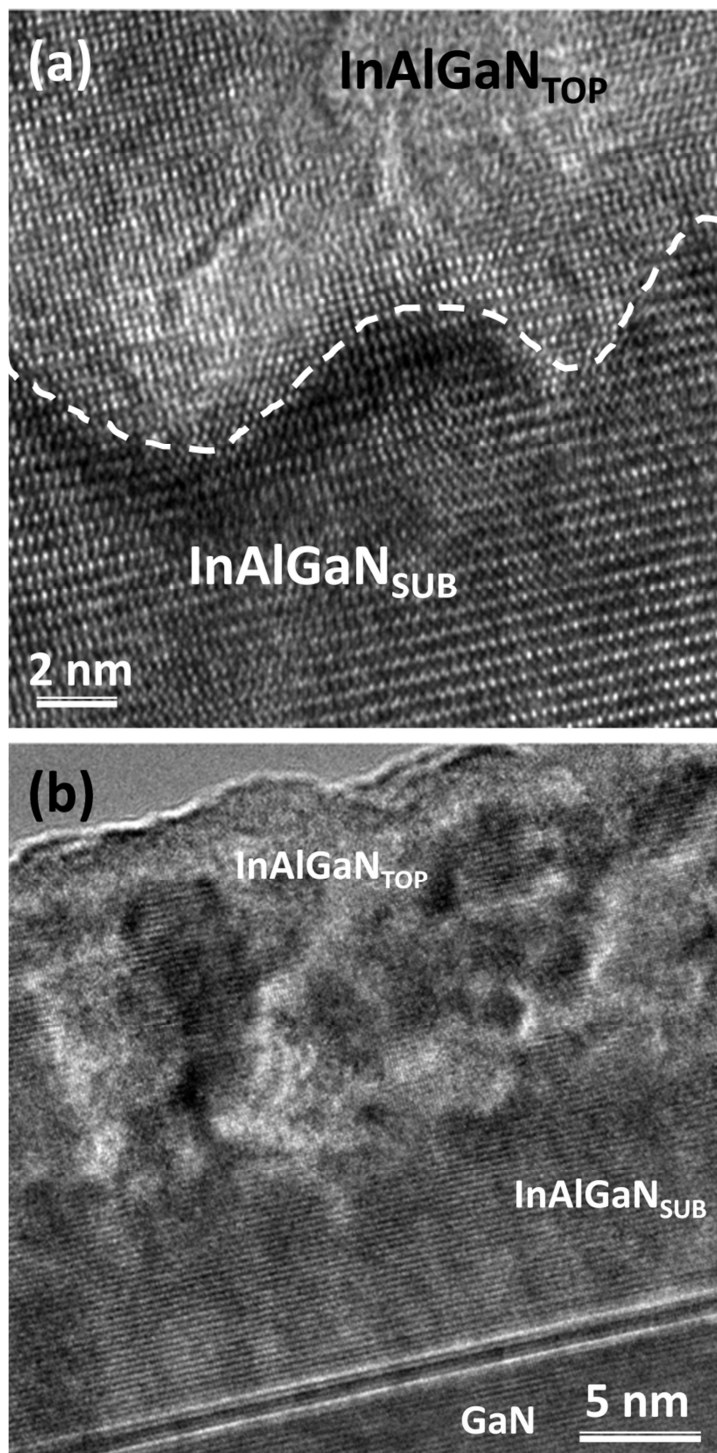


Figura 5.8. Imágenes de HRTEM de las intercara entre subcapas del InAlGaN (a), y panorámica de las dos subcapas completas, los espaciadores y la zona superior de la capa activa de GaN (b).

- **Muestras M6, M7, M8 y M9.**

A diferencia del caso de la heteroestructura en la muestra M5, la caracterización de las muestras subsiguientes no indicó la formación de bicapas barrera durante el crecimiento epitaxial. Concretamente, como ya se ha comentado anteriormente en este capítulo, la muestra M6 se obtuvo tras la optimización, gracias a la previa caracterización mediante difracción de rayos X y técnicas de TEM, del proceso de crecimiento por MBE usado para la heteroepitaxia de la muestra M5.

Las imágenes XTEM de campo brillante tomadas para las muestras M6 y M7, en la Figura 5.9, y M8 y M9, en la Figura 5.10, orientadas a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$, permiten observar el aspecto general de la heteroepitaxia de dichas muestras.

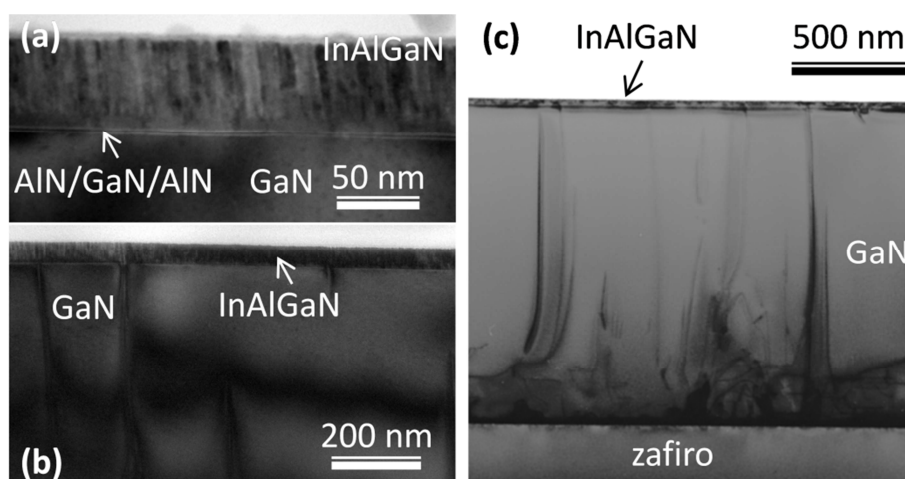


Figura 5.9. Detalle (a) y vista general (b) de las capas GaN/espaciador/barrera para la muestra M6. Heteroestructura completa (c) para la muestra M7.

En el caso de la muestra M6, la capa barrera es monocristalina y de superficie plana, como demuestran las Figuras 5.9 (a) y (b). Sin embargo, la calidad de esta capa es ligeramente más baja que en los casos de las muestras M7 a M9. Este hecho se puede deducir también por la mayor FWHM, para los picos correspondientes a las capas barrera en los diagramas XRD y mapas RSM, de la muestra M6 con respecto a los correspondientes a las muestras M7, M8 y M9. Se observa un tipo de estructura relativamente columnar, con alternancia de contrastes, prácticamente verticales, claros y oscuros en la Figura 5.9 (a), incluso se puede intuir esto en la Figura 5.9 (b), debido a una ligera heterogeneidad composicional (más adelante, se verá que las medidas de EDX demuestran esto), que provocan una pequeña

separación de fases en forma de pseudodominios columnares verticales alternados con un periodo espacial aproximado de 10 nm.

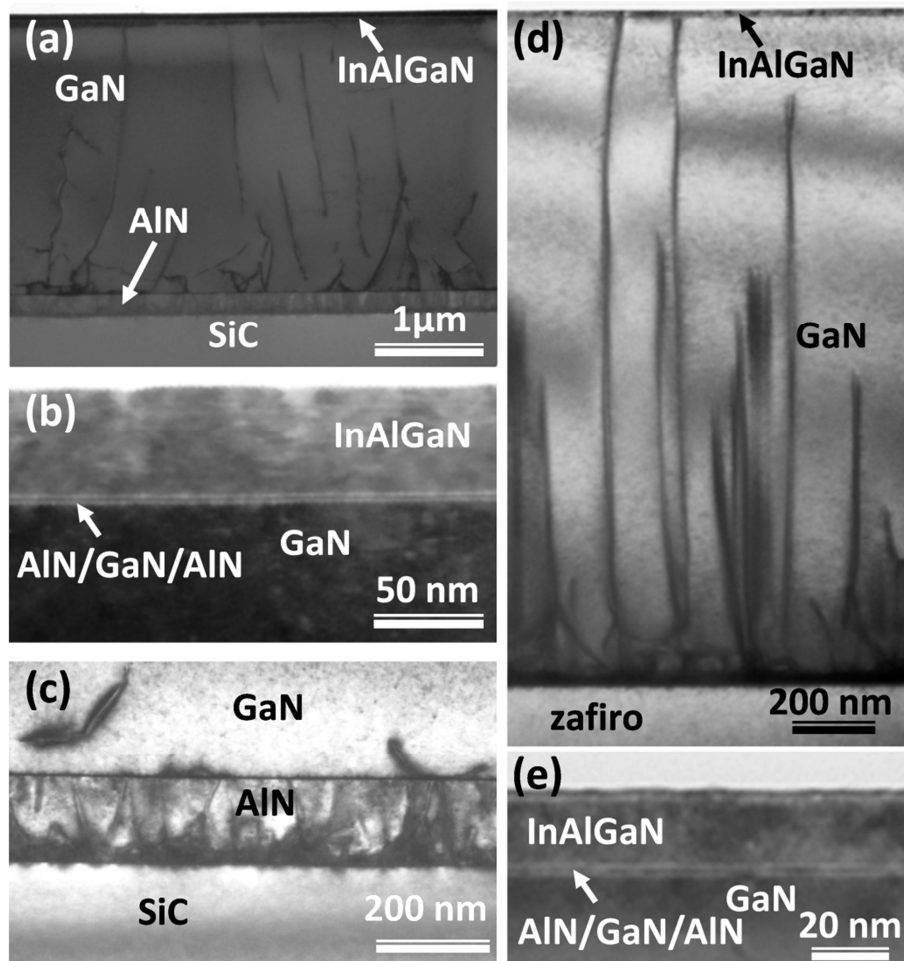


Figura 5.10. Micrográficas DC-2B-BF para la reflexión excitada (0002), cercana al eje de zona $[11\bar{2}0]$ de los nitruros, que muestran la heteroestructura completa, y detalles de las capas GaN/espaciador/barrera, y de las capas sustrato/amortiguadoras, para las muestras M8 ((a)-(c)) y M9 ((d)-(e)).

En las Figuras 5.11 y 5.12 se recogen los diagramas de SAED registrados para las muestras M6 a M9. Estos diagramas de difracción indican claramente que en todos los casos se ha obtenido una excelente heteroepitaxia, tanto del GaN sobre el sustrato, como del InAlGaN sobre el GaN. El carácter pseudomórfico de la capa barrera respecto a la red de GaN, que se dedujo del análisis de los mapas de RSM, queda también corroborado por el hecho de que las reflexiones asociadas al InAlGaN estén perfectamente alineadas con las de GaN en

el eje a , correspondiente a los ejes verticales en Figuras 5.11 (b) y (c) y 5.12 (b) y (d).

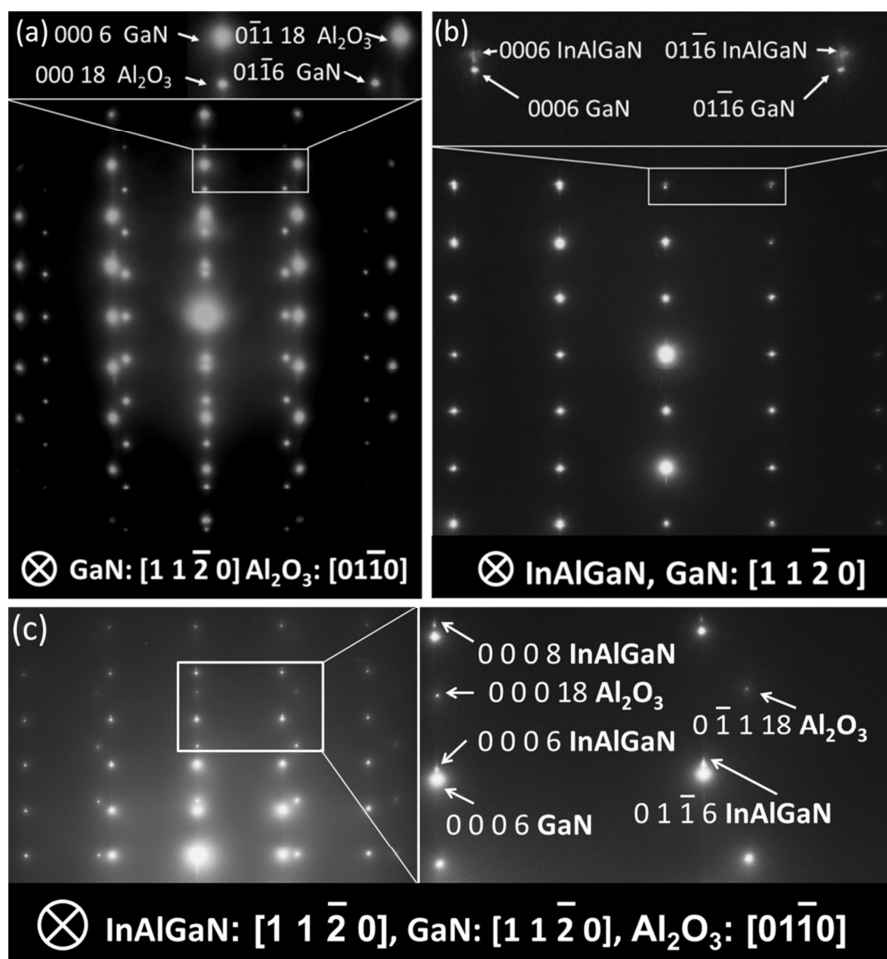


Figura 5.11. Diagramas de SAED de las intercaras de zafiro/GaN (a) y GaN/InAlGaN (b) para la muestra M6; y para intercaras zafiro/GaN/InAlGaN en la muestra M7 (c).

De todos modos, en el caso de la muestra M8 (crecida sobre SiC), el diagrama de difracción de electrones para la intercara GaN/InAlGaN muestra unas líneas verticales tenues que parecen conectar los puntos de difracción de la misma fila vertical, lo que puede ser indicativo de que en la parte superior del GaN (o en la inferior del InAlGaN) podría haber una pequeña cantidad o presencia de defectos planares paralelos a la intercara, o pequeñas variaciones de composición a lo largo del eje c , aunque este último defecto vendría acompañado, en dicho diagrama de SAED, por puntos satélite, que no han sido detectados.

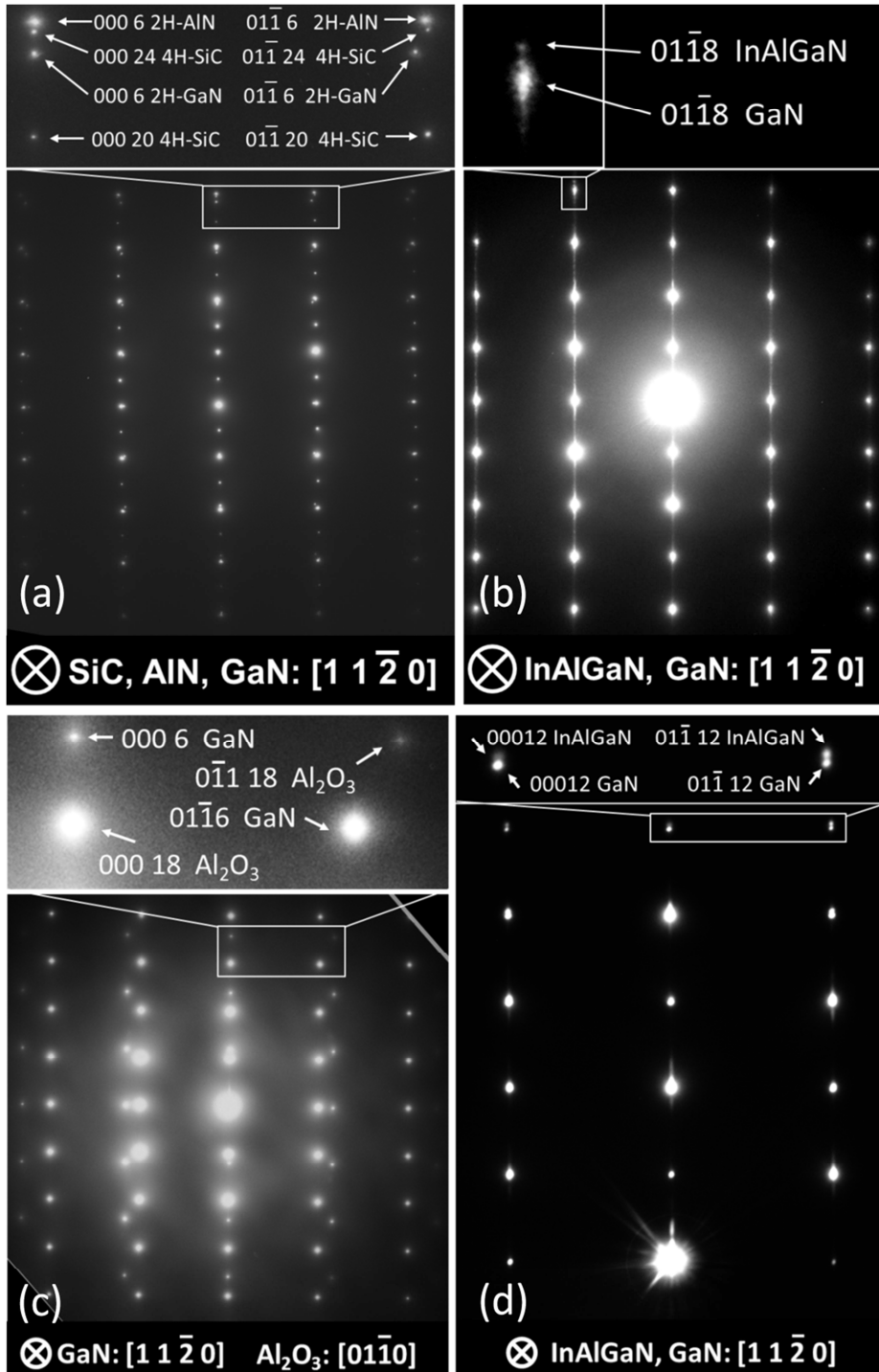


Figura 5.12. Diagramas de SAED de las intercaras SiC/AlN/GaN (a) y GaN/InAlGaIn (b) para la muestra M8; y para zafiro/GaN (c) y GaN/InAlGaIn (d), de la muestra M9.

Nótese que, además, el mapa de RSM (Figura 5.4) muestra un pico para la capa de InAlGaN de menor FWHM en el caso de la muestra M8 que para la muestra M7, aunque la elongación de la difracción en el diagrama de SAED (reflexiones ampliadas en la Figura 5.12 (b)) corresponde al GaN, siendo el punto asociado al InAlGaN discreto y redondeado, lo que implica que, al menos para la zona estudiada por TEM, las calidades cristalinas de todas las capas barreras en este grupo de muestras (M6 a M9) son buenas. La barrera en la muestra M8 es de una calidad cristalina ligeramente inferior con respecto a las capas análogas en las muestras M7 y M9, aunque superior al caso de la muestra M6, como se demostró con la Figura 5.9 (a), debido a la presencia de defectos planares en forma de fallos de apilamiento.

A partir de las imágenes HAADF, como se puede observar en la Figura 5.13, se comprueba que las capas barrera de InAlGaN tienen una composición química homogénea, excepto, como se comentó anteriormente, en el caso de M6, que presenta dominios verticales con ligeros cambios de composición, aspectos que se pueden apreciar en la Figura 5.13(a), y buena calidad cristalina, además de que las intercaras de las capas espaciadoras (AlN/GaN/AlN) son abruptas y no hay difusión de GaN en las capas de AlN.

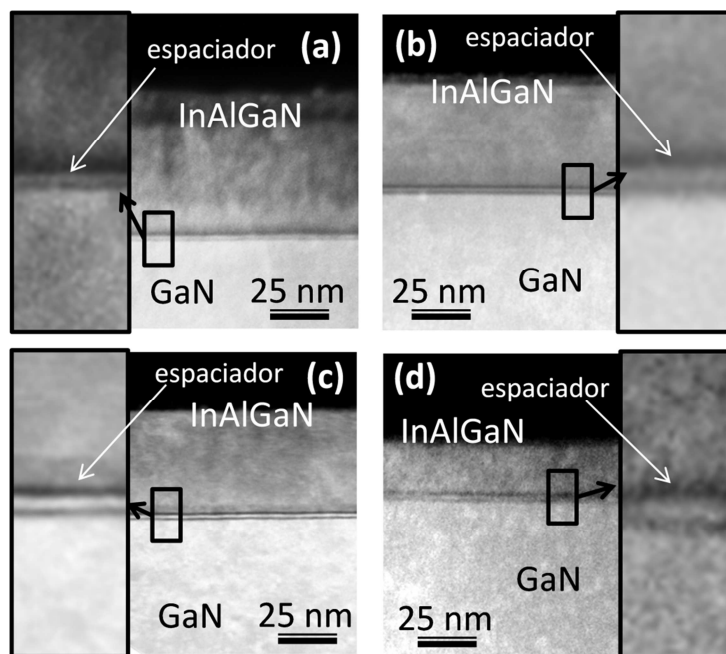


Figura 5.13. Imágenes de HAADF de secuencia de capas GaN/AlN/GaN/AlN/InAlGaN de las muestras M6 (a), M7 (b), M8 (c) y M9 (d).

De acuerdo con las imágenes de HRTEM (Figura 5.14), los tamaños de las capas espaciadoras AlN/GaN/AlN son, aproximadamente, 1,0/1,3/1,0 ML para el caso de M6; 0,75/1,3/0,75 ML, para M7; 0,75/1,0/0,75 ML, para M8; y 0,5/1,2/0,5 ML, para M9.

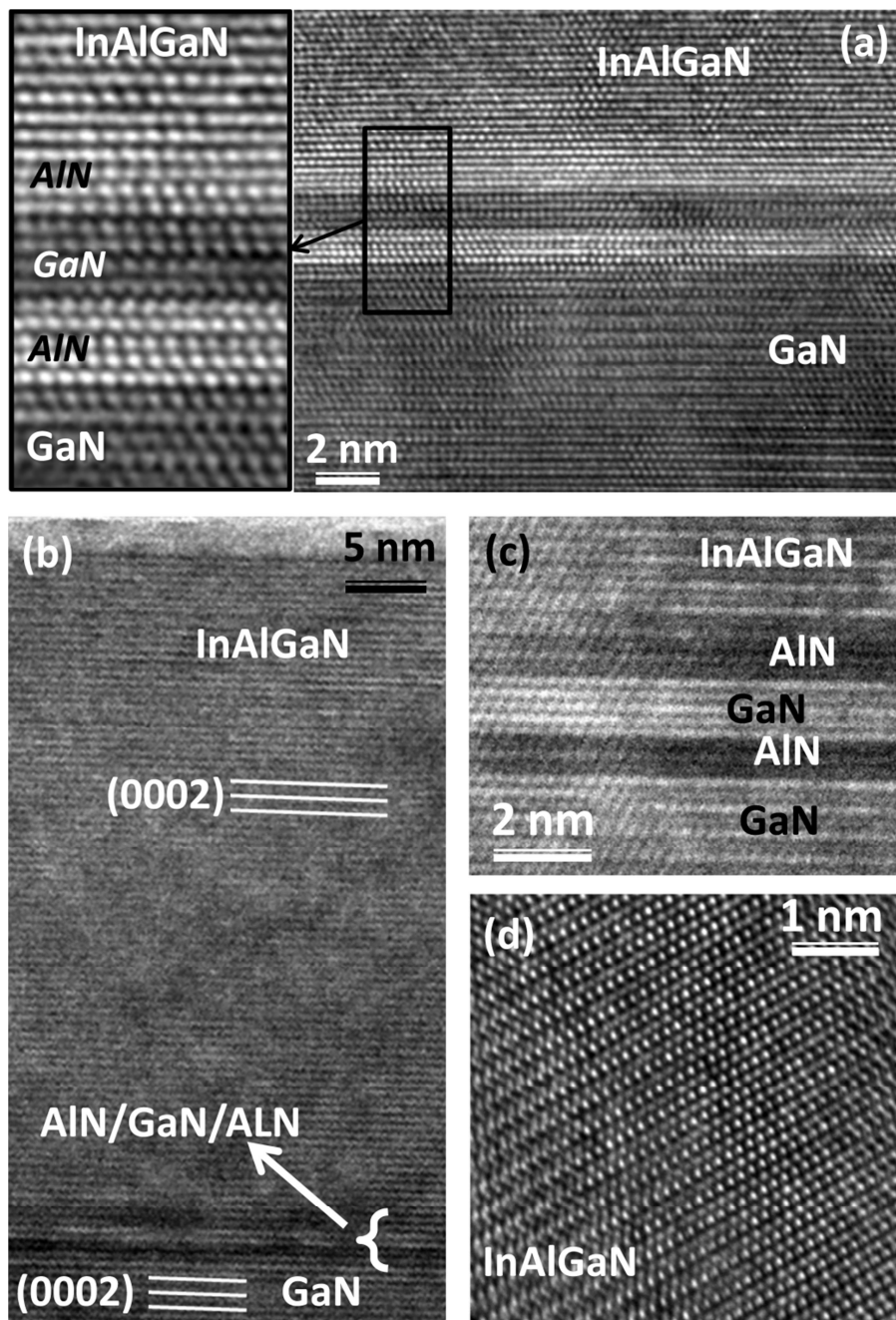


Figura 5.14. Imágenes de HRTEM de las muestras M6 (a), M7 (b) y (c), y M8 (d) registradas a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$.

Además, estas imágenes indican una buena calidad cristalina (como se anticipó tras el análisis preliminar de los diagramas de SAED) de las capas barrera (ver, por ejemplo, el detalle de la estructura cristalina conseguida para la capa barrera de InAlGa_N en la Figura 5.14 (d)), así como el carácter pseudomórfico de las capas barrera y espaciadoras respecto al GaN. También demuestran, las micrografías de alta resolución, que las intercaras de la heteroestructura son abruptas a nivel atómico, como se puede observar en la Figura 5.14 (a), sin que se produzca interdifusión entre las distintas capas espaciadoras. Respecto a la muestra M6, en la que se ha encontrado que la capa barrera está formada por distintos dominios composicionales, se puede afirmar que, de cualquier modo, la calidad estructural de estos dominios es excelente según muestran las imágenes HRTEM.

V.1.3.2. Comportamiento de las TDs.

El comportamiento de las dislocaciones de propagación en las heteroestructuras de las muestras M5 a M9 es similar al observado en el capítulo 4 para las muestras M1 a M4. En el caso de la doble capa barrera crecida de forma no intencionada en la muestra M5, la intercara entre las dos subcapas barreras también funciona como filtro-bloqueador frente al avance de las TDs, del mismo modo que ocurría en el caso de M1 y M2, que presentaban el mismo fenómeno. Ya se planteó que este hallazgo no deja de ser sorprendente ya que no se esperaría *a priori* este tipo de bloqueo entre redes coherentes en el plano basal. En los detalles ampliados en la Figura 5.15, en que se muestra una micrografía para preparación XTEM, en condición de dos haces, campo oscuro y haz débil, usando la reflexión *g* (0002) se puede observar como las TDs que alcanzan la parte inferior de la subcapa superior no llegan a la superficie. El estudio composicional cuantitativo mediante EDX permite obtener más conclusiones respecto a la doble capa barrera en la muestra M5.

Por otro lado, en el resto de las muestras, la mayoría de las TDs, por lo general, como se deduce de la Figura 5.16, son bloqueadas en su avance hacia la superficie por el triple espaciador AlN/GaN/AlN, de igual modo que se concluyó para la muestra M4. De nuevo, se debe reseñar que siendo redes pseudomórficas se esperaría que la mayoría de TDs lleguen a la superficie, aunque esto sólo ha ocurrido muy ocasionalmente, como en el caso de la TD posicionada más a la derecha de la Figura 5.16 (c).

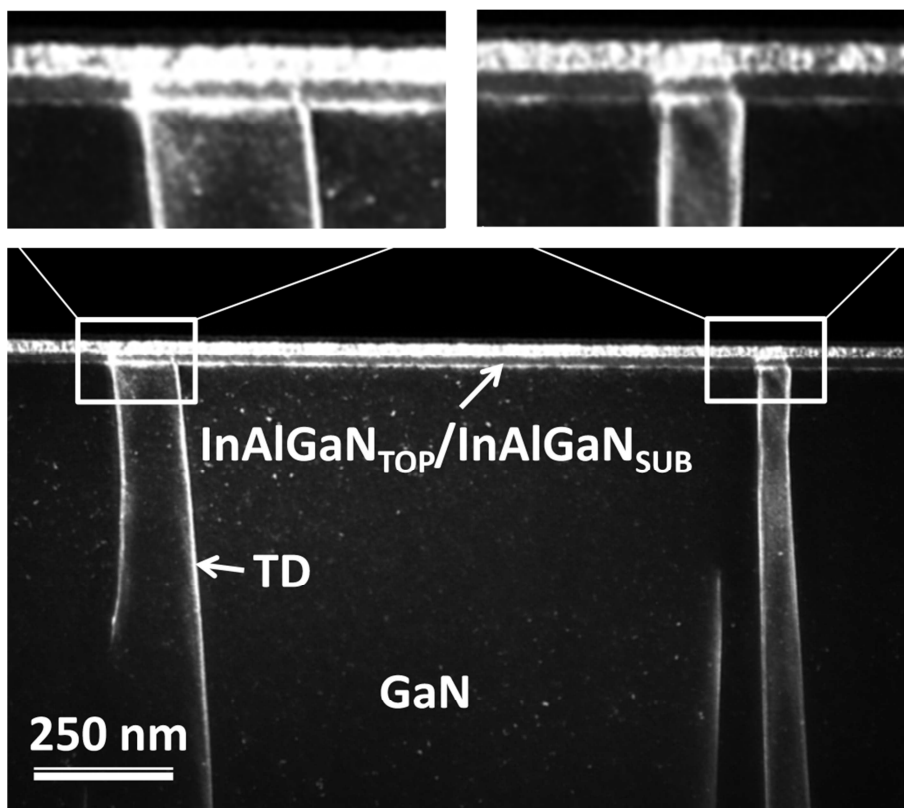


Figura 5.15. Micrografía DC-WB-XTEM en modo DF representativa de la aniquilación que sufren las TDs entre las dos subcapas barrera antes de llegar a la superficie en la muestra M5.

Tanto en las Figuras 5.15 como 5.16, se usan reflexiones de la familia $\{0002\}$, es decir, en realidad, en estas imágenes, aparecen las TDs con vector de Burgers con componente total o parcial de hélice. En este capítulo, para estas muestras, no se ha pretendido hacer un estudio estadístico ni estructural riguroso acerca del comportamiento de las TDs, dada la gran cantidad de muestras a estudiar. Más adelante, en el capítulo 7, se presentará dicho estudio, para otras muestras. De todos modos, sí es de interés ver una imagen del comportamiento descrito a nivel atómico, como en la Figura 5.17, en la que se muestra una imagen de HRTEM tomada en el eje de zona $[11\bar{2}0]$. En dicha imagen se distingue claramente cómo la intercara, entre las dos subcapas barrera en la muestra M5, bloquea la propagación de una TD. Es preciso mencionar en este punto el hecho de que la imagen de HRTEM no muestra en sí la falta de un átomo a lo

largo de una dimensión que supone este defecto lineal, sino que la distorsión que genera en la red perfecta la presencia de una dislocación, en su entorno, es suficiente como para que las columnas atómicas proyectadas dejen de tener continuidad y se forme el contraste de discontinuidad que se etiqueta como TD en la Figura 5.17.

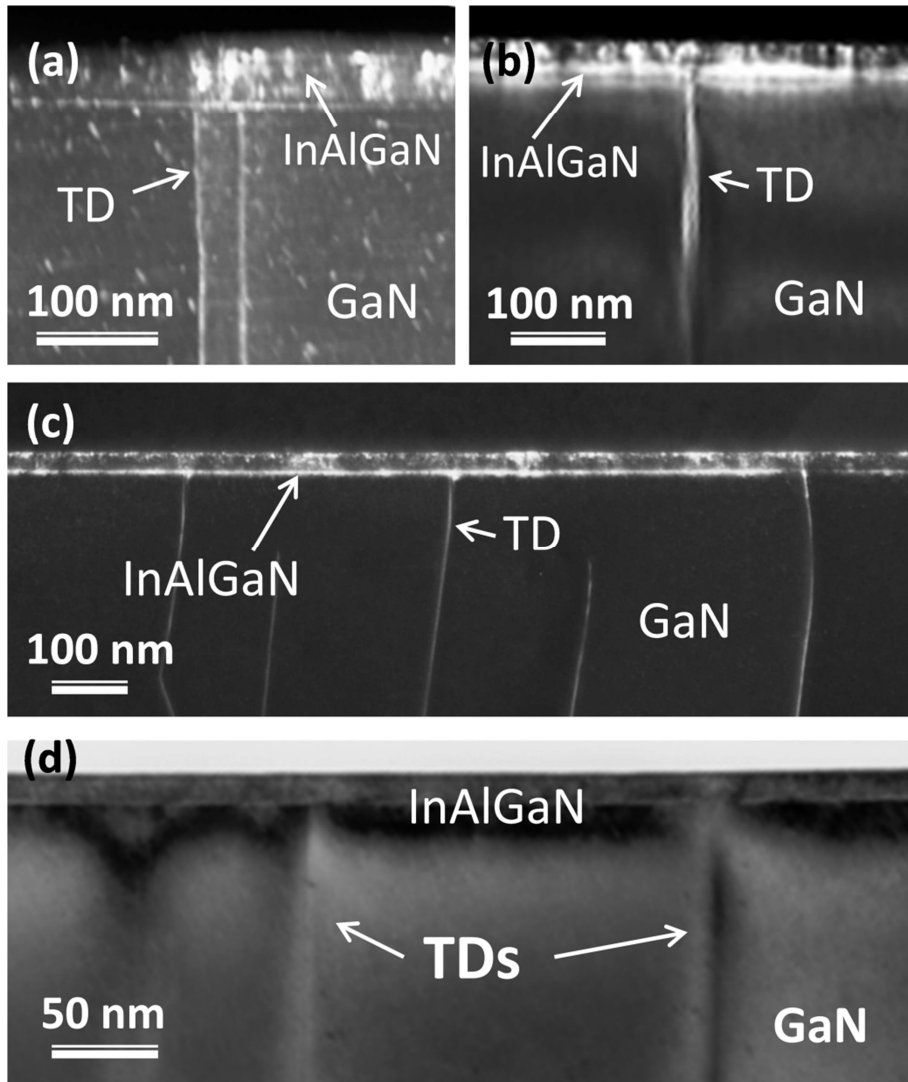


Figura 5.16. Micrografías DC-2B-TEM: en modo DF con g (0006), para M6 (a); en modo DF-WB con g (0002), para M7 (b); en modo DF con g (0002), para M8 (c); y en modo BF con g (0004), para M9.

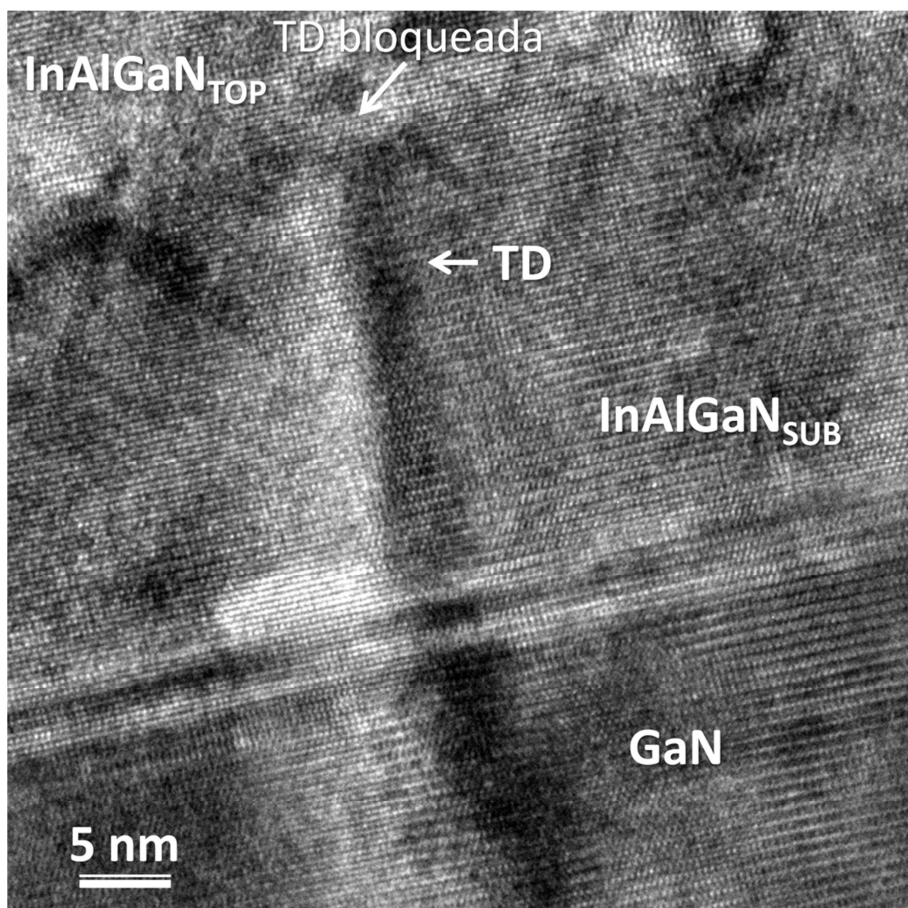


Figura 5.17. Imagen de HRTEM de una TD que queda bloqueada al alcanzar la intercara entre las subcapas barrera en la muestra M5.

Dado que una investigación en más profundidad acerca de este comportamiento de las TDs se separa mucho del enfoque del trabajo recogido en el presente capítulo, se debe admitir que no se han realizado conjeturas sobre este comportamiento, de bloqueo de dislocaciones que ocurre entre dos redes coherentes, más allá de la aportación científica que supone la descripción de dicho fenómeno. Sin pretensiones de profundizar más, se podría plantear la hipótesis por la que, tratándose de redes anexas de distinta composición, y en ocasiones, de diferente densidad atómica, tanto las redes de subcapas de N subestequiométricas descritas en el capítulo 4, como la red aparentemente poco compacta a nivel atómico de una de las subcapas de la muestra M5, sugiere esta aproximación de diferencias abruptas de densidades, en algunas ocasiones, aunque simplemente por variar la composición química entre GaN/barrera, o entre dos subcapas

barrera, hay una variación de densidad obvia. Así, la dislocación quedaría disociada o aniquilada al ver variado su entorno energético de red. Otra hipótesis permitiría explicar la aniquilación de la dislocación al encontrar ésta agrupaciones (*clusters*) de vacantes atómicas, de mayor o menor dimensión, e incluso nanoporosidades como las que podría haber en la red, todavía suficientemente compacta como para difractar picos de bajo FWHM de la subcapa superior de la muestra M5. Esta nanoporosidad se puede llegar a intuir en imágenes como las presentadas en las Figuras 5.5 (a), 5.8 y 5.17.

V.1.3.3. Caracterización y cálculo composicional.

Respecto a estas muestras, en último lugar, es necesario realizar un análisis composicional cuantitativo con el que, además, se evaluará el comportamiento elástico de las capas de InAlGa_zN, tomando como base los conceptos y resultados presentados en el capítulo 3 de la presente tesis.

De igual manera que en el caso de las heteroestructuras HEMT en las muestras M1 a M4, se llevaron a cabo estudios estadísticos basados en al menos 10 medidas cuantitativas de la composición con una sonda STEM-EDX nanométricas que barre regiones de un tamaño de 5 nm x 5 nm en distintos puntos a lo largo de la capa barrera en cada una de las muestras de M5 a M9. En la Tabla 5.4 se recogen los resultados obtenidos tras dicho estudio.

Tabla 5.4. Valores medios de los experimentos de EDX para la composición de capas barrera In_xAl_yGa_zN y para el cociente y/x.

Muestra	x (%)	y (%)	z (%)	y/x
M5 SUB	16,9 ± 0,5	62,2 ± 0,5	20,9 ± 0,3	3,67 ± 0,10
M5 TOP	5,9 ± 0,4	70,8 ± 0,8	23,3 ± 0,5	-
M6	10,5 ± 0,6	66,9 ± 0,6	22,7 ± 0,6	6,4 ± 0,4
M7	1,11 ± 0,11	42,1 ± 0,5	56,8 ± 0,5	38 ± 4
M8	4,46 ± 0,16	39,0 ± 0,4	56,40 ± 0,3	8,7 ± 0,3
M9	7,2 ± 0,4	37,40 ± 0,21	55,42 ± 0,21	5,2 ± 0,3

Según los datos en la Tabla 5.4, y los conceptos sobre espesor crítico de capa para aleaciones cuaternarias explicados en el capítulo 3, la composición de la capa barrera en la muestra M9 es la que más se acerca a la adecuada, por su baja deformación, para la fabricación de un LM-HEMT basado en el uso de GaN como capa activa, y en el que se utiliza una capa de InAlGa_zN como barrera (y/x = 4,5076). Por tanto, y teniendo en cuenta todos los datos de caracterización mediante

HRXRD presentados, el crecimiento de la muestra M9 representa el mejor proceso para la fabricación de este tipo de HEMTs, entre las muestras M5 a M9. Dado que, precisamente, la heteroestructura de esta muestra se fabricó para comprobar si se había logrado la optimización del proceso RF-PAMBE para estos dispositivos, se tiene que concluir que este paso, en la ingeniería de GaN-HEMTs con capa barrera de InAlGa_N, se llevó a cabo con éxito.

En el caso de la muestra M5, se tomaron medidas de EDX-STEM de forma diferenciada para ambas subcapas barrera. Mientras que en el caso de la subcapa inferior, se infiere una composición de $\text{In}_{0,16}\text{Al}_{0,63}\text{Ga}_{0,21}\text{N}$, la subcapa superior no demuestra un comportamiento elástico correspondiente a una deformación puramente biaxial, por lo que se puede asociar una composición subestequiométrica en nitrógeno $\text{In}_{0,06}\text{Al}_{0,71}\text{Ga}_{0,23}\text{N}_{1\pm w}$ que se comporta como una capa estequiométrica de $\text{In}_{0,12}\text{Al}_{0,66}\text{Ga}_{0,22}\text{N}$, esto es, esa es la composición que resuelve la ecuación $R^S = R^B$, según se explicó en el capítulo 3, haciendo uso de los valores de parámetros reticulares hallados mediante HRXRD. Por esta razón, se ha comprobado que no tiene sentido calcular un valor y/x para comparar la composición de esta subcapa superior con la correspondiente a una estructura InAlGa_N LM respecto del GaN. Por otra parte, como se esperaba, los valores de desviación estándar para el caso de la muestra M6 son los más altos, debido a la existencia de los dominios verticales observados en la capa de InAlGa_N (Figuras 5.9 y 5.13).

Hay que señalar que es posible medir experimentalmente, a partir de los diagramas de SAED, los valores de los parámetros reticulares c y a para las capas barrera con una alta precisión^[Loz08, Car12]. De hecho, los diagramas en las Figuras 5.5, 5.11 y 5.12 corresponden a valores muy próximos, iguales hasta la centésima de angstrom, a aquellos expuestos en la Tabla 5.2.

V.2. Heteroestructuras para dispositivos GaN-HEMTs funcionales. Muestras M10 y M11.

V.2.1. Parámetros de crecimiento para las muestras M10 y M11.

Las heteroestructuras GaN-HEMT correspondientes a las muestras M10 y M11 fueron fabricadas como elementos de prueba piloto de

dispositivos electrónicos funcionales, por lo que, tanto sus diseños, como sus características electrónicas son más cercanos a los que finalmente presentarían los dispositivos HEMT reales totalmente ensamblados.

En ambas heteroestructuras, crecidas sobre un pseudosubstrato de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$, se continúa haciendo uso de la triple capa espaciadora $\text{AlN}/\text{GaN}/\text{AlN}$, ya establecida como altamente beneficiosa al posicionarla entre la capa activa de GaN y la capa barrera, que, en estos casos, se plantean con un menor espesor, de en torno a 4 nm, y una composición nominal de $\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$, muy parecida a la que se estableció como optimizada tras el estudio de las muestras M5 a M9. La heteroestructura se creció sobre la capa amortiguadora de GaN MOCVD de, aproximadamente, 1,8 μm de espesor. Una característica de estas dos muestras es el uso de una capa tope de GaN (*GaN-cap*) de entre 2 y 2,5 nm de espesor, y cuya utilidad se explicó en el capítulo 1 de la presente tesis. La estructura esquematizada de capas de las muestras M10 y M11 se presenta en la Figura 5.18.

Ambas muestras han sido fabricadas de forma idéntica (las temperaturas de crecimiento y espesores se exponen en la Tabla 5.5), salvo por el hecho de que los crecimientos de la capa *GaN-cap* son distintos (la temperatura de deposición para dicha capa en la muestra M11 es 30°C más alta que para la misma capa en la muestra M10), lo que se observó que da lugar a una diferencia en el comportamiento electrónico, entre ambas muestras, de un factor 10 en la pérdida de corriente por filtración a través de los contactos Schottky.

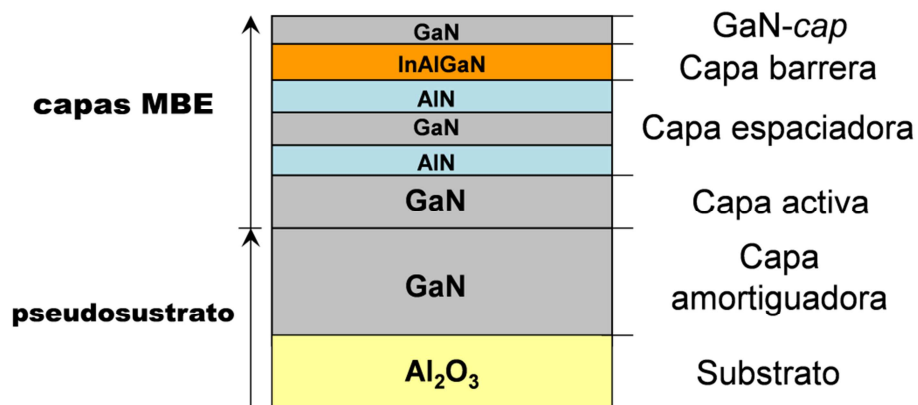


Figura 5.18. Esquemas de las heteroestructuras de las muestras M10 y M11.

Las relaciones de orientación para estas heteroestructura son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$

/ [0001]InAlGaN / [0001]GaN para la dirección perpendicular al plano de crecimiento, y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[11\bar{2}0]\text{InAlGaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ para la dirección paralela al plano basal.

El crecimiento de las capas MBE se llevó a cabo a una velocidad de 1 Å/s (esto es, 360 nm/h), y debido a que el monitor de flujo del haz no pudo ser óptimamente posicionado, durante el crecimiento no se pudieron medir correctamente los valores de BEP, aunque se sabe que la capa barrera está crecida en un régimen ligeramente rico en metal, esto es, con un flujo de aporte rico en los elementos III de la aleación InAlGaN.

En el caso de estas dos heteroestructuras, debido al bajo espesor de las capas barrera, no pudieron llevarse a cabo medidas de HRXRD de las que se pudieran concluir valores directos de parámetros reticulares o indirectos de composición del InAlGaN, ya que el pico de rayos X correspondiente a esta capa es demasiado ancho y de muy baja intensidad.

Tabla 5.5. Temperaturas de crecimiento y espesor de las capas crecidas por MBE en M10 y M11.

Capa	Espesor (nm)	T (°C) para M10	T (°C) para M11
GaN-cap	2	625	655
Barrera-InAlGaN	4	625	625
Espaciador-AlN	0,7	740	740
Espaciador-GaN	1,1	740	740
Espaciador-AlN	0,7	740	740
Activa-GaN	150	740	740

V.2.2. Caracterización mediante TEM/STEM.

Debido al bajo espesor de las capas barrera y tope en estas muestras, hay que aceptar que no es posible obtener resultados útiles a partir de dos técnicas TEM/STEM concretas, con los microscopios a nuestra disposición:

- SAED. La intensidad de las reflexiones debidas a la difracción del haz electrónico al atravesar las capas InAlGaN/GaN depende del volumen de material seleccionado con las aperturas de SAED. En este caso, incluso usando las aperturas de selección de SAED de

menor diámetro posible (~ 20 nm), las reflexiones de las capas de interés no tienen suficiente intensidad en un diagrama con respecto a la de las reflexiones asociadas a las capas de referencia, como la capa activa de GaN, de constante de red conocida pero volumen relativo mucho mayor.

- EDX. La región barrida por la sonda STEM para conseguir que el estudio mediante EDX tenga suficientes cuentas y fiabilidad debe tener unas dimensiones aproximadas de 5 nm x 5 nm, de acuerdo a nuestras experiencias. Por ello, es imposible que dicha sonda se sitúe en la capa barrera sin que se produzca un solapamiento con señales provenientes de las capas inmediatamente inferior (AlN) o superior (GaN). Este hecho falsearía el conjunto de señales, y, por consiguiente, la medida composicional; más aún si se tiene en cuenta que existe un pequeño movimiento de la muestra (*drift*) respecto al eje del microscopio, debido a las acumulaciones de carga electrostática y otros motivos, que se hace más evidente y perjudicial al estudiarse la muestra a altos aumentos.

Precisamente, estas dos técnicas han sido las empleadas, junto con la de HRXRD, hasta este punto, para estudiar la composición y el comportamiento mecánico de las capas barrera. Sin embargo, dadas las limitaciones comentadas, para estas dos muestras de barrera tan delgada, para obtener resultados a este respecto se usarán otras técnicas TEM, tal y como se aplican y describen en el capítulo 6.

En la Figura 5.19, se recogen micrografías CTEM en modo DC-2B, para preparaciones XTEM de las muestras M10 y M11, usando las reflexiones g (0002) y (01 $\bar{1}$ 0) seleccionadas cuando la muestra está orientada casi en eje de zona [11 $\bar{2}$ 0] de sus nitruros. Las imágenes de CTEM demuestran una buena epitaxia, sin defectos estructurales extendidos, e, incluso, la obtención de intercaras abruptas. Aunque es un asunto en el que se profundizará más en el capítulo 7 de la presente tesis, se aprecia, por comparación de las imágenes en la Figura 5.19 (a) y (b), que la densidad de dislocaciones de propagación que se detecta usando la reflexión (01 $\bar{1}$ 0) cerca del eje de zona [11 $\bar{2}$ 0] es mayor que la que se puede observar si se usa la reflexión (0002) para el mismo eje de zona. Esto indica, como se explicará más adelante, que las TDs de componente de arista son más frecuentes que las de componente de hélice en semiconductores como los nitruros, más específicamente, en el GaN.

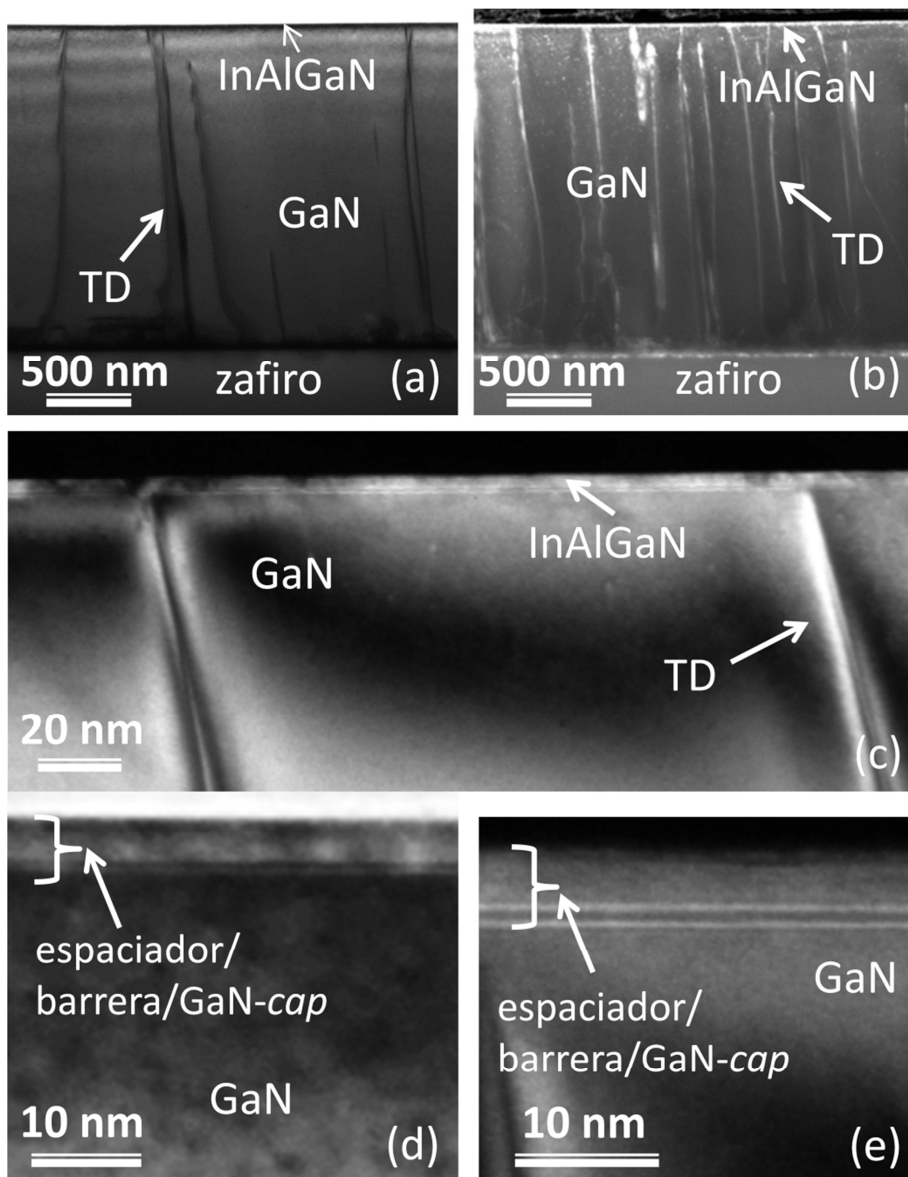


Figura 5.19. Micrografías DC-2B-TEM en modo BF con g (0002) (a) y (d), y DF con g (0110) (b), para la muestra M10; y en modo DF con g (0002), para la muestra M11 (c) y (e).

También es posible distinguir con claridad todas las nanocapas de la estructura y que no hay interdifusión de GaN o AlN en las capas espaciadoras, barrera, ni tope, mediante imágenes químicamente sensibles (HAADF) como las que se presentan en la Figura 5.20. Por tanto, se puede concluir que la composición de las capas barrera en ambas muestras es homogénea.

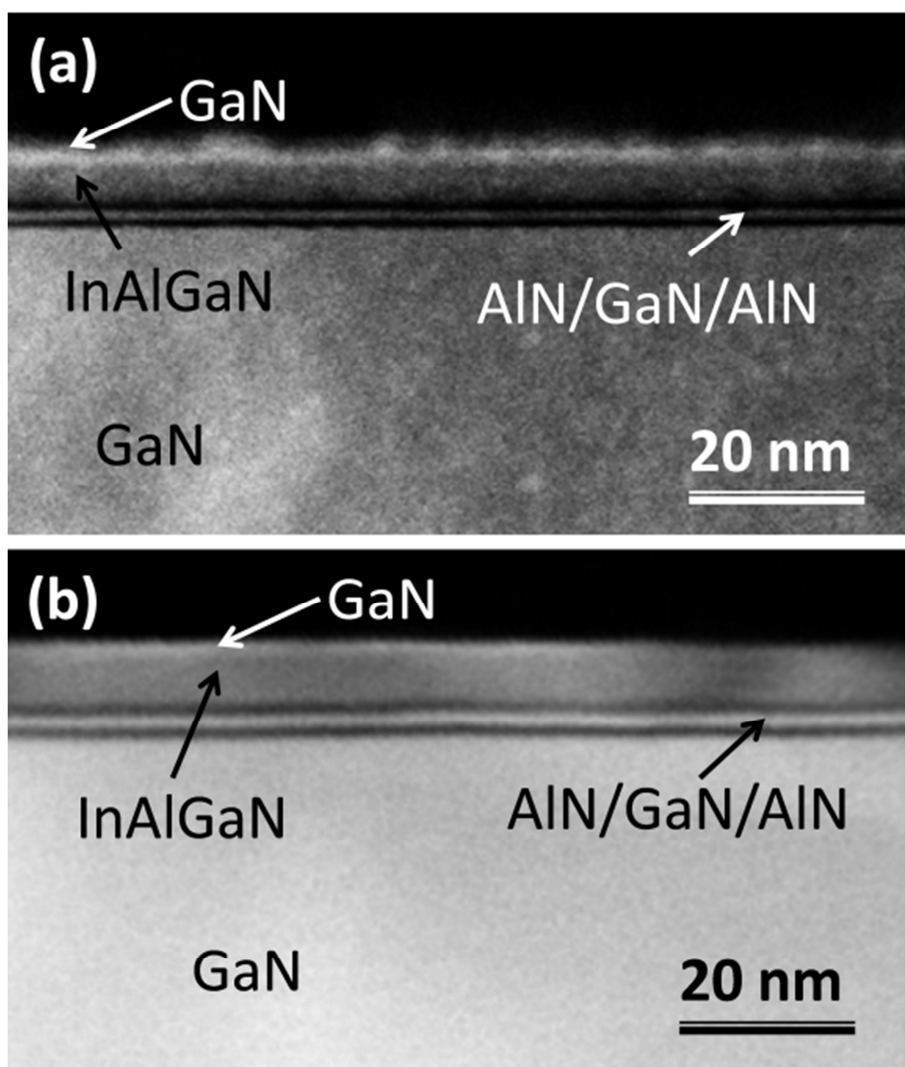


Figura 5.20. Imágenes de HAADF para las muestras M10 (a) y M11 (b).

Las imágenes de HRTEM con resolución a nivel de columna atómica, mostradas en la Figura 5.21, indican que ambas muestras son de alta calidad cristalina. La falta, o baja densidad, de defectos tales como dislocaciones de desajuste entre las distintas capas de la heteroestructura indica un crecimiento epitaxial pseudomórfico del InAlGaN respecto al GaN, por lo que estas imágenes son de mayor importancia, sobre todo, teniendo en cuenta que, debido a la falta de resultados útiles a partir de diagramas de HRXRD y de SAED, el carácter pseudomórfico de la capa barrera no era un resultado confirmado, aunque sí esperable.

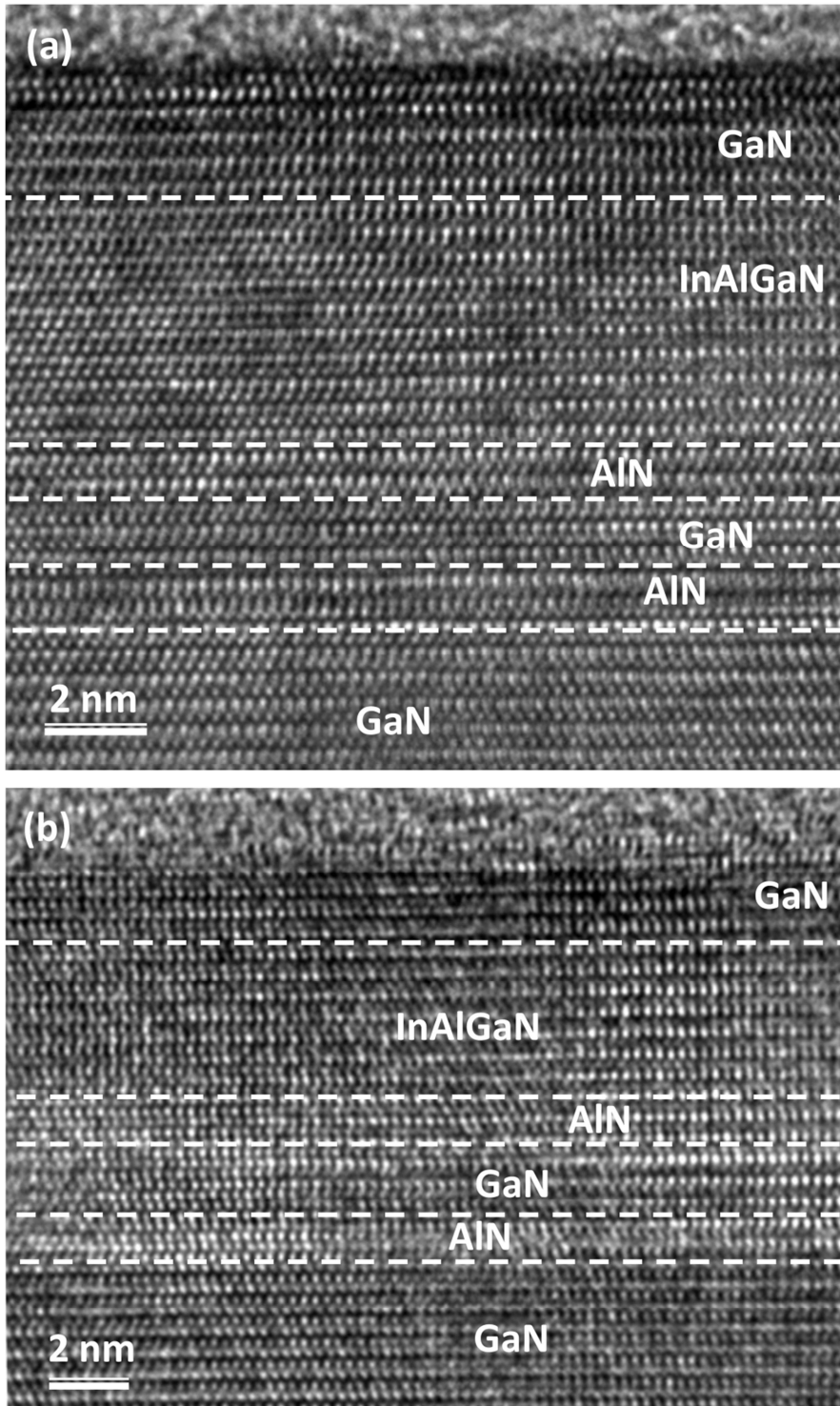


Figura 5.21. Imágenes de HRTEM de varias nanocapas en la zona de interés de las heteroestructuras HEMT en las muestras M10 y M11.

V.3. Comparación de las muestras M5 a M11 con una muestra análoga de GaN-HEMT comercial de grado industrial con capa barrera de AlGaIn. Muestra M12.

Los resultados obtenidos hasta ahora para heteroestructuras GaN-HEMT basados en el uso de barreras de InAlN y de InAlGaIn deben compararse con estructuras análogas, pero que hagan uso de barreras de AlGaIn, más extendidas, en estos momentos, en la fabricación de estos dispositivos, de modo que pueda comprobarse el potencial real de estas barreras de aleación III-N con indio para convertirse en un sustituto del material más común a nivel industrial. Para ello, se fabricó y caracterizó la muestra M12.

V.3.1. Parámetros de crecimiento de la muestra M12.

La estructura de capas de la muestra M12 es análoga a las de las muestras M6 a M9. Sin embargo, la capa barrera de InAlGaIn se sustituye por otra de AlGaIn, como se puede apreciar en la Figura 5.22.

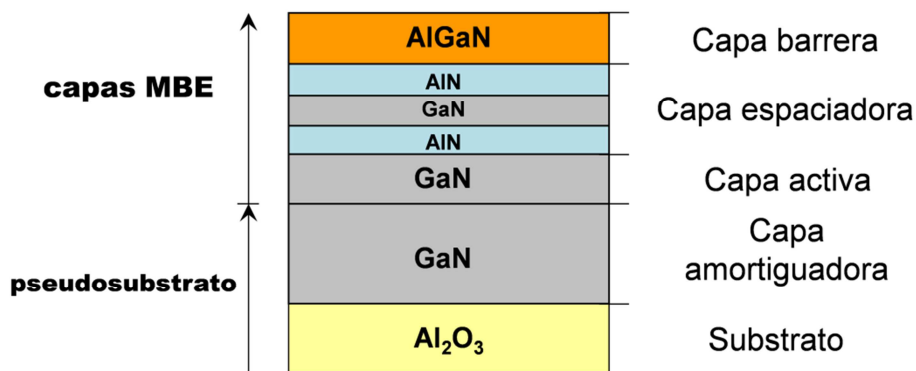


Figura 5.22. Estructura de capas de muestra M12.

Las relaciones de orientación para estas heteroestructura son: $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{GaN}$ / $[0001]\text{AlN}$ / $[0001]\text{AlGaIn}$ para la dirección perpendicular al plano de crecimiento, y $[01\bar{1}0]\text{Al}_2\text{O}_3$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[11\bar{2}0]\text{GaN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlN}$ / $[11\bar{2}0]\text{AlGaIn}$ para la dirección paralela al plano basal.

El pseudosubstrato es análogo al usado en otras muestras, aunque la capa MOCVD de GaN entre el zafiro y las capas activa y espaciadoras tiene un espesor aproximado de $1,9\ \mu\text{m}$ en esta ocasión. De igual modo, los parámetros de crecimiento MBE para las capas activa (GaN)

y espaciadoras (AlN/GaN/AlN) son idénticos a los indicados para muestras previas. La capa barrera de AlGaIn (de 20 nm de espesor nominal), se creció a una temperatura de 610°C, a velocidad de 140 nm/h, y usando unas BEP de $0,6 \cdot 10^{-8}$ Torr y $7 \cdot 10^{-8}$ Torr para el Al y el Ga, respectivamente.

V.3.2. Caracterización mediante HRXRD.

En la Figura 5.23 se muestra, las curvas θ - 2θ para las capas más superficiales de la muestra M12, para las reflexiones (0004) y (0006). El hecho de que haya sólo un pico para la capa barrera, en curvas HRXRD tomadas en reflexiones lejanas, es indicativo de que se ha crecido una única capa monofásica, sin la existencia de subcapas, como en el caso de las muestras M1, M2 y M5. En el caso de esta muestra, no se registraron mapas de RSM.

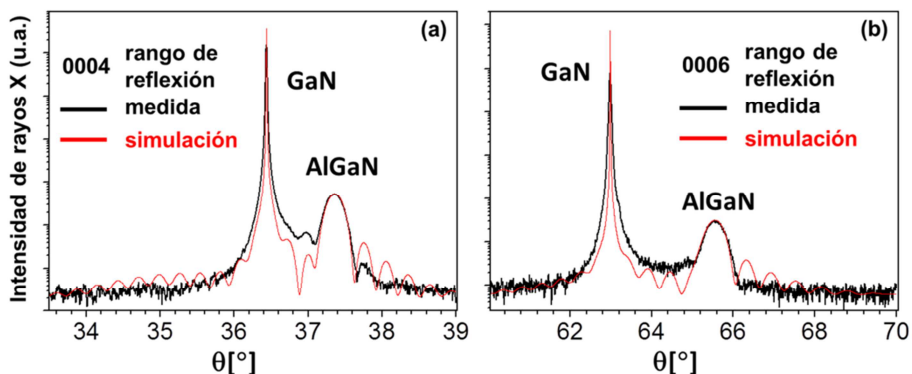


Figura 5.23. Difractogramas de rayos X de las reflexiones (0004) (a) y (0006) (b) de las capas activa y barrera de la muestra.

Los parámetros reticulares para las capas barrera y activa, medidos mediante HRXRD fueron: $a_{\text{AlGaIn}}=3,1820 \text{ \AA}$ y $c_{\text{AlGaIn}}=5,0777 \text{ \AA}$, y $a_{\text{GaN}}=3,1855 \text{ \AA}$ y $c_{\text{GaN}}=5,1879 \text{ \AA}$, respectivamente. Esto revela que la capa de AlGaIn creció prácticamente de forma pseudomórfica sobre el GaN. Nótese que, como se comentó, tanto el AlGaIn como el InGaIn no pueden producir heteroestructuras de capas LM con respecto a una base de GaN.

V.3.2. Caracterización mediante TEM/STEM.

El aspecto general de la heteroestructura en la muestra M12, para una preparación XTEM, presentado en la Figura 5.24, indica una buena epitaxia y calidad cristalina para las distintas capas. Esto queda corroborado mediante el análisis de los diagramas de SAED

recopilados en distintas direcciones, como, por ejemplo, para el eje de zona $[11\bar{2}0]$ de las capas III-N (Figura 5.25), en los que se aprecian reflexiones del AlGaN bien definidas, no alargadas y alineadas respecto a las asociadas al GaN, indicando un crecimiento pseudomórfico, también demostrado por los datos de HRXRD.

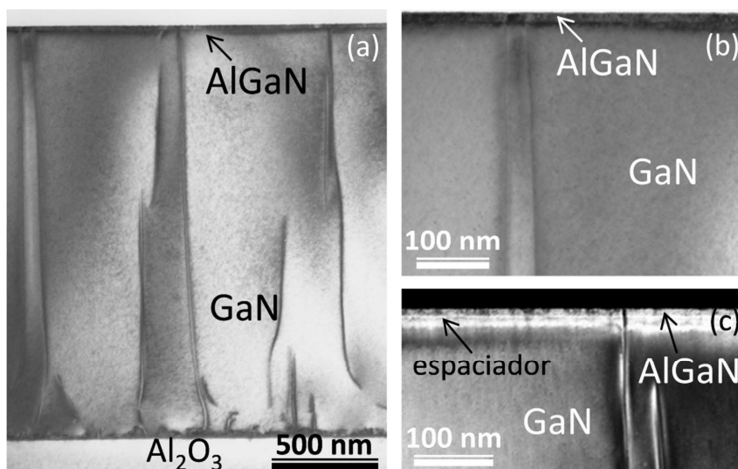


Figura 5.24. Vista general (a) y detalle de las capas superficiales (b) para una preparación XTEM de la muestra M12 orientada a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$. Micrografía DC-2B-XTEM (g (0004)) de las capas superficiales en modo de campo oscuro (c), con ejemplo de una TD que se propaga hasta la superficie de la estructura.

Por otra parte, las imágenes de HAADF o de contraste químico, recogidas en la Figura 5.26 (a), muestran que las intercaras entre las distintas capas, entre las que no hay interdifusión, son abruptas. Se sugiere que las pequeñas áreas de mayor intensidad se deben, seguramente, al deterioro debido a la preparación de la muestra TEM que ha podido sufrir en la zona electrón-transparente, o a cambios de espesor. Las imágenes de alta resolución, en la Figura 5.26 (b), revelan un empaquetamiento atómico hexagonal sin defectos distinguibles en el AlGaN, siendo alta la calidad cristalina de la heteroestructura.

En cuanto al estudio composicional cuantitativo mediante tratamiento estadístico de medidas EDX, se confirmó que la composición media $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ de la capa barrera correspondía a $y = 0,419 \pm 0,003$, y $z = 0,581 \pm 0,003$. La diferencia de valores máximos y mínimos, obtenidos mediante espectros puntuales de EDX, para los distintos elementos no supera el error experimental de la técnica, estimado en un 2%. Este hecho apunta a una alta homogeneidad química de la capa barrera, gracias a que el

crecimiento de este material es menos complicado que el de las aleaciones con indio, y está mucho más estudiado y optimizado.

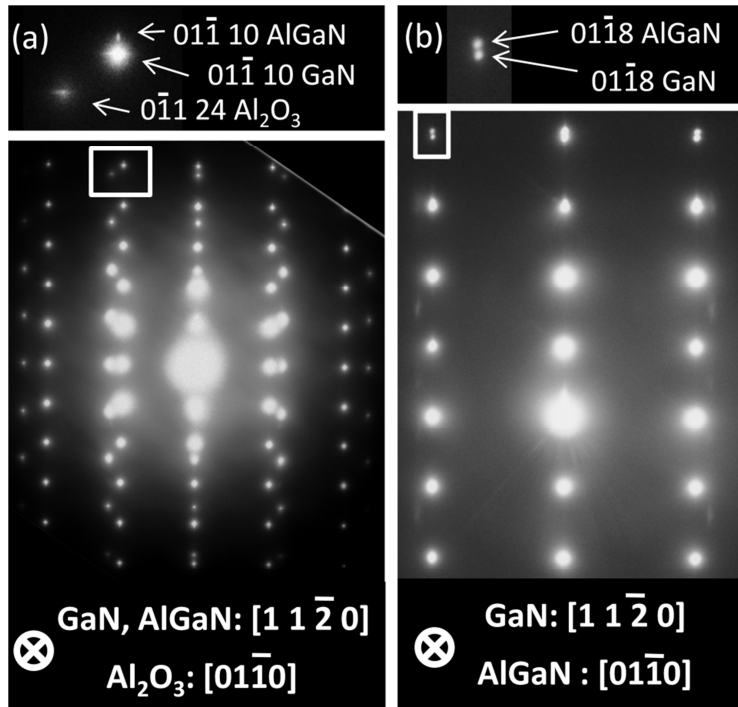


Figura 5.25. Diagramas de SAED de todas las capas (a) y de las intercaras GaN/espaciador/AlGaN (b) en la muestra M12.

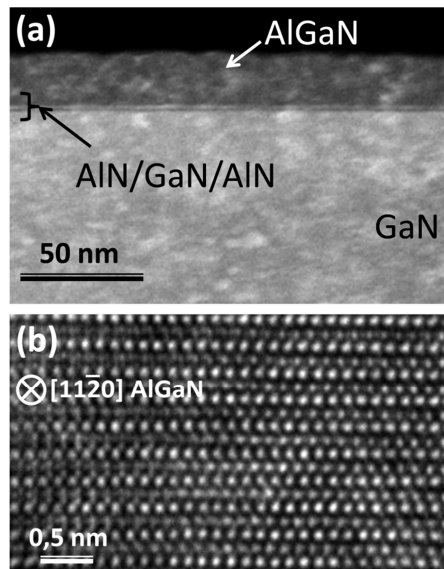


Figura 5.26. Imagen HAADF de capas superficiales (a) y apilamiento de columnas atómicas de capa barrera (b) en muestra M12.

V.4. Comparación de los valores de las propiedades electrónicas de GaN-HEMTs convencionales con barrera de AlGaIn respecto a las alternativas con barreras de InAlN e InAlGaIn.

Al igual que en el capítulo 4, los procesos de crecimiento MBE de las heteroestructuras GaN-HEMT estudiadas en las distintas muestras sirvieron para la fabricación de dispositivos electrónicos funcionales, aunque con distintos espesores de capa barrera, ya que, salvo en los casos de las muestras M10 y M11, las heteroestructuras semiconductoras se crecieron con espesores de capa adecuados para la caracterización electrónica.

Para comparar las propiedades estructurales y electrónicas de las distintas heteroestructuras HEMT, se presentan: (i) la Tabla 5.6, en la que se recogen las composiciones medidas mediante espectroscopía EDX, y las deformaciones de las capas barrera de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ para las muestras de estructura optimizada estudiadas en los capítulos 4 y 5; y (ii) la Tabla 5.7, en la que se muestran los valores para las principales propiedades electrónicas registradas para dispositivos GaN-HEMT con barreras de composiciones análogas a las estudiadas en esta tesis (con menor espesor). Hay que tener en cuenta que los transistores HEMT aquí presentados fueron diseñados para trabajar en un rango de frecuencias de corte (f_T) de entre 30 y 45 GHz^[Lim11].

En ambas tablas, se incluyen, también, las muestras M3 y M4, tal y como se presentan en la Tabla 4.5 del capítulo 4, para facilitar la comparación del comportamiento electrónico, para transistores GaN-HEMT, conseguido haciendo uso de barreras de InAlN e InAlGaIn. Por otro lado, ya que no se pudieron estimar los parámetros de red de las capas barrera para las muestras M10 y M11, no es posible obtener valores para sus deformaciones a partir de los estudios hasta ahora presentados.

Como se comprueba por los valores en las Tablas 5.6 y 5.7, la movilidad Hall en GaN-HEMTs con capa barrera de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ es tanto más alta conforme más se acerca el porcentaje de Ga al 50%, y la composición de la capa a la razón $y/x = 4,5076$, o condición de crecimiento epitaxial pseudomórfico no deformado por tensiones de

desajuste. Por otro lado, el sustrato elegido tiene gran influencia, tal y como se deduce de los valores de carga de portadores y movilidad para la muestra M8: el uso de un sustrato como el SiC en lugar del zafiro, para una capa barrera similar en composición y espesor, por comparación con la muestra M7, incrementa notablemente la movilidad del 2DEG.

Tabla 5.6. Composiciones y deformaciones de la capa barrera de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$ en estructuras HEMT para las distintas muestras estudiadas por TEM.

Muestra	x-y-z (%)	ε_a (%)	ε_c (%)
M3	18,02-81,98-0	$(6,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$	$(-14,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-3}$
M4	20,00-80,00-0	$-0,36983 \pm 0,0024$	$0,1237 \pm 0,0025$
M6	10,52-66,78-22,70	$0,356 \pm 0,011$	$-0,107 \pm 0,011$
M7	1,11-42,14-56,75	$0,665 \pm 0,007$	$-0,36 \pm 0,007$
M8	4,46-38,95-56,39	$0,775 \pm 0,005$	$-0,013 \pm 0,005$
M9	7,18-37,40-55,42	$0,440 \pm 0,005$	$-0,600 \pm 0,005$
M10-11	5-35-60 (nominal)	-	-
M12	0-41,88-58,12	$0,811 \pm 0,013$	$-0,428 \pm 0,021$

Tabla 5.7. Movilidad Hall y densidades de carga, para temperatura ambiente, del 2DEG en estructuras HEMT análogas a las caracterizadas por TEM^[Lim11].

Muestra	sustrato	Barrera (nm)	$n_s (\text{cm}^{-2})$	$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$
M3	Al_2O_3	10	$4 \cdot 10^{12}$	220
M4	Al_2O_3	8	$1,7 \cdot 10^{13}$	570
M6	Al_2O_3	7	$1,9 \cdot 10^{13}$	840
M7	Al_2O_3	8	$2,1 \cdot 10^{13}$	1240
M8	4H-SiC	7	$1,9 \cdot 10^{13}$	1460
M9	Al_2O_3	15	$1,4 \cdot 10^{13}$	1530
M10-11	Al_2O_3	4	$1,1 \cdot 10^{13}$	1500
M12	Al_2O_3	22	$1,6 \cdot 10^{13}$	1230

Las estructuras GaN-HEMT, basadas en el uso de capas barrera cuaternarias de InAlGa_xN , que se han presentado en este capítulo (o, más bien, sus análogas, como se indica en la Tabla 5.7), supusieron, en su momento, un record mundial en cuanto a valores de movilidad electrónica^[Lim10], superando a anteriores logros en el campo de heteroestructuras III-N ajustadas a la red^[Gon06,Xie07,Kho09].

La movilidad de la muestra M12 es relativamente baja, comparable a la de la muestra M7, ya que, en los GaN-HEMTs con capas barrera de AlGa_xN , esta característica decrece para fracciones molares de AlN en

el entorno del 20-25%^[Köh09], aunque es comparable con los mejores valores del *estado del arte*, en el momento en que se fabricaron las muestras presentadas en este capítulo, para estructuras AlGaIn/GaN HEMT crecidas mediante PA-MBE ($1300\text{-}1400\text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[Wal04,Aid10].

Es de destacar el hecho de que, en general, los valores obtenidos para ensambles GaN-HEMT en los que se usan capas barrera de InAlN son mucho menores que aquellos en los que se emplea InAlGaIn en su lugar, como puede comprobarse a partir de los valores en las Tablas 5.6 y 5.7, o también a partir de otros estudios^[Hig04,Kat05,Jeg07]. Estas diferencias pueden explicarse gracias a que el uso de la aleación cuaternaria permite, para distintos valores de composición, mantener el carácter LM respecto al GaN y obtener una densidad de carga n_s mayor que en el caso de heteroestructuras HEMT con igual espesor de capa barrera, pero formadas por una aleación III-N ternaria.

V.5. Bibliografía.

- [Aid10] R. Aidam, P. Waltereit, L. Kirste, M. Dammann, R. Quay, Phys. Stat. Sol. A, 207, 1450 (2010).
- [Car12] D. Carvalho, F. M. Morales, Microsc. and Microan., 18, 638 (2012).
- [Gon06] M. Gonschorek, J. F. Carlin, E. Feltin, M. A. Py, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett., 89, 062106 (2006).
- [Her06] M. Hermann, F. Furtmayr, F. M. Morales, O. Ambacher, M. Stutzmann, M. Eickhoff, J. Appl. Phys., 100, 113531 (2006).
- [Hig04] M. Higashiwaki, T. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 43, L768 (2004).
- [Jeg07] K. Jeganathan, M. Shimizu, H. Okumura, Y. Yano, N. Akutsu, J. Cryst. Growth, 304, 342 (2007).
- [Kat05] D. S. Katzer, D. F. Storm, S. C. Binari, B. V. Shanabrook, A. Torabi, L. Zhou, and D. J. Smith, J. Vac. Sci. Technol. B, 23, 1204 (2005).
- [Kho09] L. R. Khoshroo, C. Mauder, H. Behmenburg, J. Woitok, W. Zander, J. Gruis, B. Reuters, J. Schubert, A. Vescan, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, Phys. Stat. Sol. C, 6, S470 (2009).
- [Köh09] K. Köhler, S. Müller, P. Waltereit, L. Kirste, H. P. Menner, W. Bronner, R. Quay, Phys. Stat. Sol. A, 11, 2652 (2009).
- [Leb05] V. Levedev, F. M. Morales, H. Romanus, S. Krischok, G. Ecke, V. Cimalla, H. Himmerlich, T. Stauden, D. Cengher, O.

- Ambacher, J. Appl. Phys., 98, 093508 (2005).
- [Lim10] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, R. Quay, S. Müller, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett., 96, 252108 (2010).
- [Lim11] T. Lim, *Materiales Ternarios y Cuaternarios para Barreras de HEMTs basados en Nitruros*, Tesis Doctoral, Universidad de Friburgo (2011).
- [Loz08] J. G. Lozano, *Evaluación mediante técnicas de haces de electrones de heteroestructuras basadas en In(Ga)N para aplicaciones en dispositivos opto/microelectrónicos*, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz (2008).
- [Men05] D. Méndez, A. Aouni, F. M. Morales, F. J. Pacheco, D. Araújo, E. Bustarret, G. Ferro, Y. Monteil, Phys. Stat. Sol. A, 202, 561 (2005).
- [Mor03] F. M. Morales, S. I. Molina, D. Araújo, V. Cimalla, J. Pezoldt, Mat. Sci. Forum, 433, 285 (2003).
- [Mor03ii] F. M. Morales, S. I. Molina, A. Ponce, D. Araújo, R. García, L. Barbadillo, M. Cervera, J. Piqueras, Thin Sol. Films, 426, 16 (2003).
- [Wal04] P. Waltereit, C. Poblenz, S. Rajan, F. Wu, U. K. Mishra, J. S. Speck, Jpn. J. Appl. Phys., 43, L1520 (2004).
- [Xie07] J. Q. Xie, X. F. Ni, M. Wu, J. H. Leach, U. Ozguc, H. Morkoç, Appl. Phys. Lett., 89, 062106 (2007).

Capítulo VI

**Determinación mediante técnicas
de TEM del estado de
deformación y el bandgap de
capas barrera de HEMTs basados
en GaN.**

VI.1. Holografía de electrones.

VI.1.1. Holografías fuera de eje y en eje.

VI.1.2. Mapas de espesor.

VI.2. Holografía de campo oscuro en eje (DIH). Mapas de deformación.

VI.2.1. Reconstrucción de la función de onda saliente mediante series focales. Algoritmo FRWR. Obtención de mapas de deformación.

VI.2.2. Aplicación de la técnica de DIH para un solo haz difractado. Muestras M10 y M11.

VI.2.3. Aplicación de la técnica de DIH para múltiples haces difractados.

VI.3. Holografía de electrones en eje para imágenes de alta resolución. Mapas de deformación y densidades de carga eléctrica. Muestra M11.

VI.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS). Energías de banda prohibida.

VI.5. Bibliografía.

Con el propósito de obtener información más extensa y de mayor precisión acerca de la deformación (*strain*) y los valores de *bandgap* de las capas barrera en las heteroestructuras de las muestras M3, M6 y M8 a M12 (ambas inclusive), se consideró oportuno aplicar las técnicas de holografía en eje (*Inline Holography*, IH) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (*Valence Electron Energy Loss Spectroscopy*, VEELS).

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la estancia del autor de la presente tesis en el Centro de Microscopía Electrónica (*Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie*, StEM) del Instituto Max Planck para Sistemas Inteligentes (*Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme*, MPI-IS), en Stuttgart (Alemania). Las medidas experimentales y tratamientos de datos realizados en dicha estancia, fueron supervisados por los doctores Christoph T. Koch y Wilfried Sigle, y realizadas en el microscopio Zeiss SESAM.

VI.1. Holografía de electrones.

La holografía (del griego *όλος*, que significa “completo”) es una técnica inicialmente propuesta por el húngaro D. Gabor en 1949^[Gab49] para superar la aberración esférica en las lentes objetivo de los microscopios electrónicos, mucho antes de que aparecieran dispositivos para corregir dicha limitación en la resolución^[Hai98]. De hecho, usando holografía electrónica en eje, se pudieron resolver detalles de hasta 1 nm en 1952^[Hai52]. Es una técnica capaz de reconstruir la amplitud y la fase de un frente de ondas saliente de una muestra (ondas incidentes que han sido difractadas), a partir de la interferencia que se produce entre dichas ondas salientes, esto es, es una técnica interferométrica, capaz de decodificar la función de ondas compleja del frente de ondas saliente.

El proceso se puede englobar en dos pasos: la obtención del holograma y la reconstrucción de la función de onda compleja, fase y amplitud, a partir de los datos experimentales. Si se puede registrar de algún modo la onda completa a una cierta distancia del objeto observado, se podría conocer dicha onda propagándola (matemáticamente) mediante la misma ecuación de ondas, en el sentido inverso a lo largo del camino óptico recorrido. Esto plantea una exigencia: el detector usado debe ser capaz de adquirir toda la

onda propagada, tanto la amplitud como la fase^{*}. Gabor, que planteó esta técnica originalmente para haces electrónicos, logró registrar la onda completa haciendo interferir la onda propagada con otra de referencia (conocida). La amplitud y la posición de las franjas de interferencia resultantes están moduladas por la amplitud y la fase de cada onda, propagada y referencia, respectivamente. Se logra así un medio para adquirir, en un diagrama de interferencias, la onda completa: de ahí el nombre de la técnica. En la Figura 6.1 (se ha usado un esquema para el caso concreto de la holografía de electrones en un TEM) se muestran los pasos básicos del proceso de obtención del holograma, en la Figura 6.1 (a), y de la reconstrucción de la función de onda saliente a partir del holograma, en la Figura 6.1 (b).

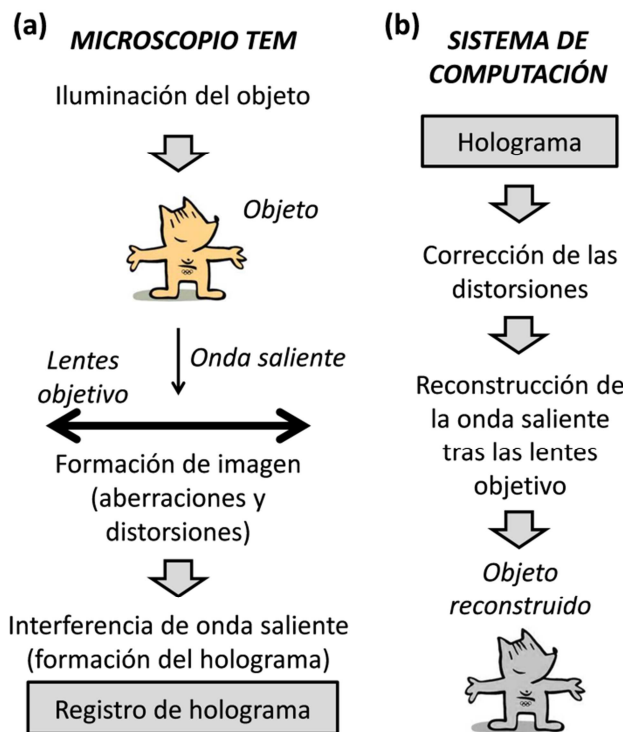


Figura 6.1. Pasos básicos en la obtención del holograma (a), y de la reconstrucción de la onda saliente (b).

A pesar de que la holografía fue ideada inicialmente para haces de electrones, debido a que exige una fuente de partículas incidentes altamente coherentes, el desarrollo de la holografía láser fue incluso

^{*} Nótese que los microscopios TEM convencionales, debido a la falta de coherencia del haz de electrones incidente en la muestra, sólo son capaces de adquirir la amplitud de la onda incidente en sus pantallas, perdiéndose la información contenida en la fase.

más temprano. Hoy en día, sin embargo, existen muchas técnicas y métodos para obtener el holograma de un objeto; aunque, por supuesto, sin importar cuál de ellos se elija, la función de ondas reconstruida ha de ser la misma. En adelante en esta tesis, al nombrar técnicas de holografía, se sobreentiende que se hace referencia a holografía electrónica.

Por otra parte, cabe mencionar que la microscopía TEM, mediante el uso de técnicas de holografía, es la herramienta más adecuada para medir deformaciones con resoluciones nanométricas, ya que otras partículas, como neutrones^[Kra90] o fotones de luz visible^[Wol99], no tienen una longitud de onda tan pequeña como la del electrón (para un voltaje de aceleración de 200 kV, $\lambda = 2,5$ pm), y, por tanto, la difracción que producen es más débil. Por otro lado, es cierto que otras técnicas basadas en rayos X^[Mitt08], o difracción de haces electrónicos tales como difracción de haz convergente (*Convergent-Beam Electron Diffraction*^[Bux76,Zha06,Zha07]), o difracción de nanohaz (*Nanobeam Electron Diffraction*^[Usa05]), tienen una alta precisión para medidas muy locales de tamaños nanométricos, pero son poco convenientes para obtener mapas de deformación de zonas amplias (de tamaños micrométricos) de la muestra.

VI.1.1. Holografías fuera de eje y en eje.

Dentro del marco de la microscopía electrónica, Cowley identificó las 20 modalidades posibles de realizar holografía de electrones^[Cow92], algunas de las cuales todavía no se han conseguido desarrollar experimentalmente. En estas técnicas, tanto la disposición experimental para obtener la onda saliente como la reconstrucción de la misma difieren ampliamente. Las técnicas no son recíprocas unas de las otras, ni tampoco se diferencian sólo en el ángulo de incidencia de la onda de referencia, o en el ángulo de difracción, como pudiera llegar a pensarse cuando se habla de holografías fuera de eje (*off-axis*) y en eje (*in line*), o de campo brillante (*bright field*) y campo oscuro (*dark field*).

La holografía fuera de eje, desarrollada por Möllenstedt y Wahl^[Mol68,Wah75], a partir de las bases establecidas por Leith y Upatnieks^[Lei63], ha sido considerada como sinónimo de holografía electrónica hasta hace pocos años^[McC07,Lic08], por ser la más comúnmente empleada. En esta holografía, se genera el holograma

mediante la interferencia del haz difractado por el objeto con un haz de referencia, que bien atraviesa una zona vacía^[McC07], o bien es difractado por una estructura cristalina relajada de parámetros reticulares conocidos, como la que puede constituir el mismo sustrato relajado de una epícapa^[Hyt08]. Para ello, se emplea un biprisma electromagnético, colocado en el plano imagen intermedio del microscopio, que hará converger ambos haces, interfiriendo sobre el detector, como se puede observar en la Figura 6.2 (a). La contrapartida a tener que usar una disposición experimental tan complicada, en esta modalidad, es que el holograma adquirido está formado sólo por electrones elásticamente dispersados*, en el caso de holografía en eje, es necesario el uso de filtros de energía, aunque la obtención de la función compleja de la onda saliente requiere un tratamiento matemático relativamente sencillo^[Hyt97,Hyt11], basado en seleccionar una de las frecuencias espaciales del holograma en el plano de Fourier mediante un filtro de paso de banda y, posteriormente, obtener su transformada inversa de Fourier^[Leh02].

Por otro lado, la holografía en eje, desarrollada basada en la idea original de Gabor, no necesita el uso de una onda de referencia para producir la interferencia, ya que la onda saliente del objeto interfiere consigo misma mediante la aplicación de distintos valores de desenfoque, Δf , Figura 6.2 (b). En las discontinuidades del objeto, para distintos valores del foco, se formarán franjas claras (interferencia constructiva) u oscuras (interferencia destructiva), a diferencia de lo que ocurre si el objeto está perfectamente enfocado (contraste mínimo). Así, para cada frecuencia espacial[†], el holograma está formado por al menos 3 imágenes en las que sólo varía el valor del desenfoque ($\Delta f_1 = 0$; $\Delta f_2 = -\Delta f_3 \neq 0$), que forman una “serie focal”, a partir de las cuales se reconstruye la amplitud y fase de la onda saliente, esto es, en la holografía en eje, los términos “holograma” y “serie focal” son sinónimos.

A pesar de que, como se ha indicado, es necesario filtrar los electrones dispersados inelásticamente, esta holografía presenta

* Debido a que la dispersión inelástica de los electrones depende de diversos factores: homogeneidad del objeto bajo estudio, particularidades de los procesos de dispersión, etc. Por ello, no se puede determinar correctamente la función de onda a partir de hologramas parcialmente generados por electrones que han perdido parte de su energía inicial.

† Ya que sólo se adquieren imágenes para aquellas frecuencias (q) espaciales coincidentes con familias de planos, o reflexiones (g), del modo que se emplea en el ámbito de la microscopía de estructuras cristalinas, ambos términos serán equivalentes en este capítulo.

grandes ventajas respecto a la holografía fuera de eje^[Koc10i,Lat10]: no necesita una coherencia espacial de los electrones incidentes tan alta, lo que permite usar mayores densidades de corriente, y, por tanto, mejorar la relación señal-ruido de la imagen; permite tomar imágenes para mayores campos de visión; y, para los mismos tamaños de campo de visión, permite resolver distancias más pequeñas. No obstante, es menos sensible a inestabilidades mecánicas y eléctricas en el microscopio, aunque, en general, cualquier técnica de holografía requiere una alta estabilidad en ambos parámetros. No obstante, dada la complejidad matemática y de cálculo para reconstruir la función de onda saliente a partir de series focales, sólo a partir de los recientes trabajos de Koch et al.^[Koc08,Koc10ii,Son13] se ha empezado a considerar la holografía en eje como una alternativa viable a la holografía fuera de eje.

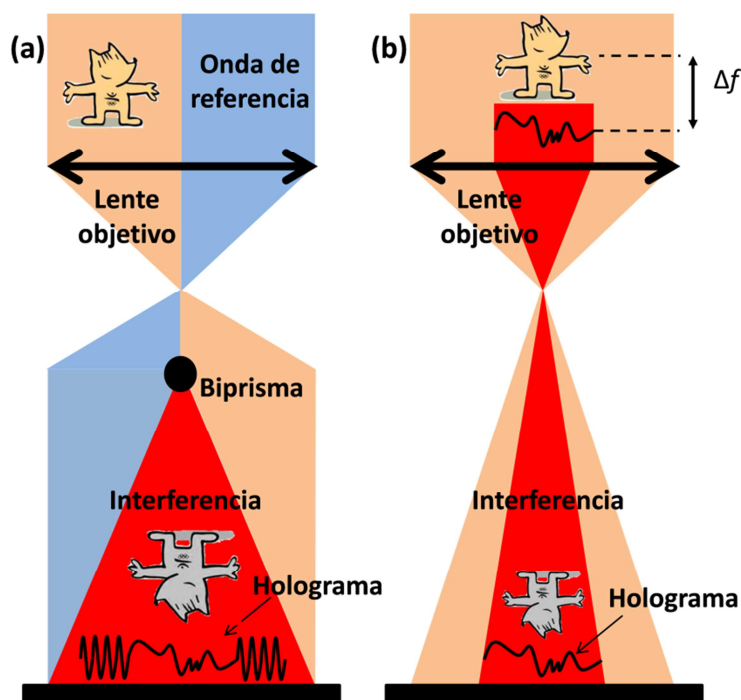


Figura 6.2. Esquemas básicos de la óptica en las holografías fuera de eje (a) y en eje (b). Las áreas rojas indican las interferencias de las ondas saliente y referencia; que, en el caso de la holografía en eje, es la misma onda, pero con distinto valor de desenfoque.

Uno de los pasos generales de toda técnica holográfica de electrones, en la reconstrucción de la onda saliente, consiste en corregir las aberraciones y distorsiones producidas por la lente

objetivo. En el contexto de la holografía fuera de eje, es necesario registrar un holograma sin que haya un objeto en el microscopio, y en las mismas condiciones (alineación del haz y voltaje del microscopio) en que se tomó el holograma con el objeto^[Leh02]. Este paso no es experimentalmente tan complicado para la holografía en eje, ya que, en este caso, los valores de las distorsiones se pueden obtener a partir de una serie focal correspondiente a la reflexión transmitida, formada por los electrones que no interaccionan con la muestra^[Son13].

Por otro lado, también cabe destacar que la holografía fuera de eje es ideal para medir posiciones atómicas (y, por tanto, mapas de deformación en alta resolución), mientras que la holografía en eje obtiene mejores resultados para frecuencias espaciales altas (esto es, imágenes registradas para mayores campos de visión y menores aumentos que en el caso de la holografía en eje) y mediciones de acumulaciones de cargas eléctricas. Ambas técnicas son igual de convenientes para la medida de potenciales magnéticos^[Koc10i].

Como se ha explicado, el holograma de un objeto aporta prácticamente toda la información que se puede obtener del mismo. Sin embargo, su obtención exige una alta estabilidad en la instrumentación de medida y una fuente de partículas incidentes altamente coherentes, tanto espacial como temporalmente, si bien es cierto que las exigencias no son igual de estrictas para las distintas formas de holografía. Además, la recuperación de la función de onda saliente a partir de un holograma presenta el conocido como problema de las imágenes gemelas: en la reconstrucción de la onda, se obtiene tanto dicha onda como su conjugada (ondas gemelas), solapándose coherentemente ambas. Hoy en día, afortunadamente, el problema de las imágenes gemelas se considera superado. En holografía fuera de eje, es posible separar la imagen gemela mediante la adecuada elección de la geometría del experimento^[Lei63]. En el caso de holografía en eje, tal y como establecieron DeVelis et al.^[Dev66], para evitar este problema es necesario adquirir hologramas de Fraunhofer, correspondientes a la difracción de Fraunhofer, esto es, en campo lejano al objeto, ya que así, las distancias entre un objeto y su imagen conjugada serán lo suficientemente grandes como para que no se produzca el solapamiento debido a la imagen gemela. Esta limitación de la holografía en eje hace que sea común la aparición de franjas de

Fresnel, debidas a la difracción de Fresnel^{*}, en campo cercano al objeto^[Lic08], que, por otra parte, se pueden suprimir mediante el tratamiento digital de la imagen^[Hyt11], o mediante el uso de nuevos algoritmos más precisos y fiables para la reconstrucción del frente de onda saliente.

VI.1.2. Mapas de espesor.

En holografía electrónica, tanto para holografía fuera de eje como en eje, no es tan importante que el espesor de la muestra sea muy bajo (siempre y cuando permita su observación en el modo TEM elegido: contraste de difracción o de fase), como que dicho espesor sea uniforme en todo el campo de visión estudiado. Sólo cuando la muestra es uniforme, el contraste entre las franjas de difracción del holograma será máximo^[Hyt11], permitiendo una reconstrucción óptima.

El fundamento para la obtención de mapas de espesor (relación de imágenes formadas bien por electrones dispersados elástica e inelásticamente, o bien sólo por electrones elásticamente dispersados) está explicado en el apartado correspondiente a la holografía en eje del capítulo 2 de la presente tesis. Siguiendo la metodología expuesta en dicho apartado, tras la preparación hasta la electrón-transparencia de las muestras, cuyo estudio se presenta en este capítulo 6, por el método del trípode, como se explica en el capítulo 2, se realizaron mapas de espesor, para comprobar que existían zonas lo suficientemente extensas en las que el grosor de las epicapas, y la zona superior de la capa activa de GaN, era constante.

A continuación se presenta, en forma ilustrativa del proceso genérico, el estudio del espesor llevado a cabo para la muestra M10. En las Figuras 6.3 (a) y (b), se recogen las imágenes, filtrada en energía y no filtrada, respectivamente, para la zona superior de la heteroestructura de la muestra. Para hacer posible que se aprecie con mayor facilidad la diferencia entre ambas, se presentan también (en las Figuras 6.3 (c) y (d), correspondientes a las Figuras 6.3 (a) y (b), respectivamente) las mismas imágenes, en las que se asignan los distintos rangos de la intensidad de las imágenes originales, a valores proporcionales de una escala de colores correspondientes, lo que se conoce como mapas de color o mapas térmicos.

* Nótese que en difracción de Fresnel, la transformada de Fourier de la imagen registrada no corresponde con el plano en que se genera el diagrama de difracción del objeto.

Dado que un mayor espesor de la muestra incrementará la probabilidad de que los electrones sean inelásticamente dispersados, en las zonas donde haya una variación del espesor se producirá un cambio en la razón de intensidades de ambos tipos de imágenes. Por ello, las imágenes en que se representa esta razón son mapas muy sensibles a las variaciones del espesor de la preparación, aunque no sean tan convenientes para dar valores absolutos del espesor, ya que se requiere conocer con gran exactitud las características de la muestra, el haz de electrones, y la naturaleza de la interacción entre ambos.

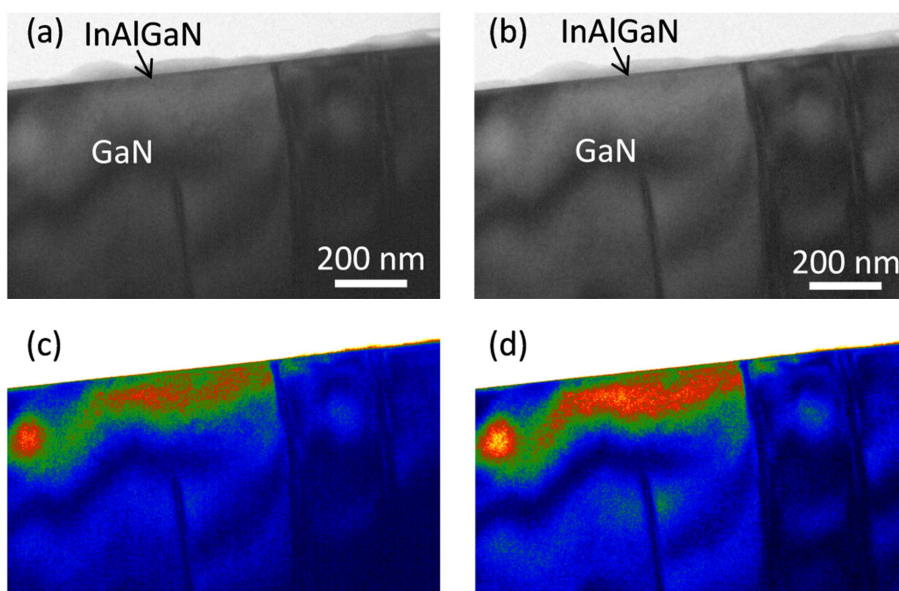


Figura 6.3. Imágenes de la muestra M10 formadas solamente por contribución de electrones elásticamente dispersados (a) y (c), y por los electrones dispersados tanto elástica como inelásticamente (b) y (d).

Así, utilizando un *script* simple no incluido en la versión comercial del *software Digital Micrograph*, se divide, píxel a píxel, ambas imágenes, presentadas en las Figuras 6.3 (a) y (b), y se puede obtener el mapa de espesor de una zona más amplia de la muestra M10 y un detalle de la zona superior, mostrado en las Figuras 6.4 (a) y (b). Aunque, como ya se ha comentado, en estos mapas de espesor no es posible más que una cuantificación aproximada, usando los valores conocidos de voltaje del microscopio y semiángulo de convergencia del haz de electrones, se puede concluir^[Mal88] que el espesor de la muestra en la zona examinada (el perfil de intensidades de la Figura 6.4 (c) se corresponde a la zona marcada en un recuadro en la Figura

6.4 (a)) es, aproximadamente, menor de 50 nm, con variaciones máximas de 10 nm en torno a este valor.

De cualquier forma, en estos mapas de espesor se comprobó, como se puede ver en la Figura 6.4 (a), que el espesor de la muestra es homogéneo en amplias zonas, del orden de la micra a lo largo de la superficie, y hasta 250 nm en la dirección de crecimiento y desde la superficie, y cercanas y a lo largo de la superficie de la heteroestructura. Como se ha planteado, esta regularidad alcanzada en la sección de la zona transparente a los electrones es necesaria para poder aplicar la técnica de holografía de campo oscuro en eje (*Dark-Field Inline Holography*, DIH), que se desarrolla a continuación; y más que suficiente para aplicar la técnica de holografía en eje para imágenes de alta resolución, técnica que se emplea para obtener los resultados presentados más adelante.

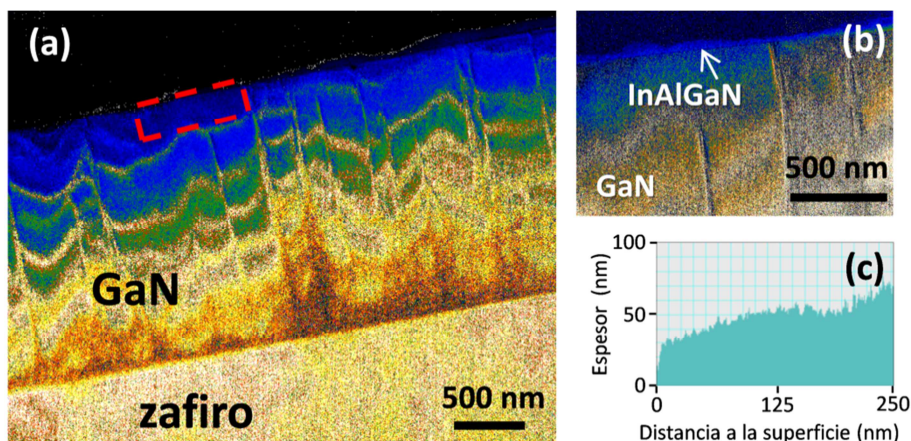


Figura 6.4. Mapa de espesor de la heteroestructura de la muestra M10 (a), y un detalle del mismo (b). Se muestra (c) un perfil del espesor en función de la distancia a la superficie, obtenido a partir del perfil de intensidades de la zona marcada en la imagen (a) y escalado para el recorrido libre medio de un haz de electrones acelerados a 200 kV atravesando una capa de InAlGaN.

VI.2. Holografía de campo oscuro en eje (DIH). Mapas de deformación.

La holografía de campo oscuro es una modalidad de la holografía (en este caso, en eje) en la que la muestra se gira y rota, orientándola en modo de dos haces, en condiciones de contraste de difracción; y la

serie focal, a partir de la que se reconstruirá la onda saliente, se toma para la reflexión difractada con mayor intensidad*.

La técnica de DIH permite estudiar campos de visión de más de 1 μm con resoluciones espaciales inferiores a 1 nm. En el caso de la holografía de campo oscuro fuera de eje, las mejores resoluciones son de 2,5 nm^[Hyt11]. La gran ventaja de la holografía en campo oscuro es que, al estudiar campos de visión tan grandes, la densidad de electrones incidente por unidad de área de la muestra es mucho menor que en el caso de holografía de alta resolución, por lo que se minimiza el daño realizado sobre la muestra debido a su interacción, durante tiempos prolongados, con el haz incidente, que puede producir amorfizaciones, o relajación de tensiones en la epicapa, efectos que pueden llegar a ser bastante comunes en semiconductores con presencia de In^[Ozd10].

VI.2.1. Reconstrucción de la función de onda saliente mediante series focales. Algoritmo FRWR. Obtención de mapas de deformación.

Cuando un haz de electrones colimados y parcialmente coherentes atraviesa una muestra, estos electrones sufren dispersiones elásticas e inelásticas, esto es, pierden una cantidad de energía indeterminada respecto a su energía inicial, E_0 , con lo que su energía final será $E = E_0 - E_{\text{perd}}$. La intensidad del punto \vec{r} de la imagen obtenida, es la suma de las imágenes producidas por las funciones de onda salientes, debidas a dispersiones tanto elásticas como inelásticas, y afectadas por el desenfoque, Δf , y las aberraciones de las lentes objetivo, que forman la imagen, del modo que se expresa en la ecuación 6.1^[Koc10i].

$$I(\vec{r}, \Delta f) = \int \int \int_0^{E_0} \int_0^{E-E_0} (\text{FT}^{-1}\{\Psi(\vec{q}, E_{\text{perd}}) \exp[i\chi(\vec{q}, \Delta f, E, E_{\text{perd}}, \alpha_x, \alpha_y)]\}) \\ 2f_t(E, E_{\text{perd}}) f_s(\alpha_x, \alpha_y) dE_{\text{perd}} dE d\alpha_x d\alpha_y \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde $\Psi(\vec{q})$ es la función de onda saliente en el plano imagen conjugado (espacio recíproco, de las frecuencias espaciales, o, considerando que se cumplen las condiciones para obtener difracción

* La reflexión formada por los electrones que se transmiten sin difractarse se usará para construir una serie focal, a partir de la cual se obtendrán los valores de las distorsiones que introducen las lentes objetivo, empleándose estos para corregir, previamente a la reconstrucción de la función de onda saliente, la serie focal obtenida para la reflexión correspondiente a los electrones difractados.

de Fraunhofer, espacio de Fourier) para un vector del espacio recíproco \vec{q} dado; χ es la función de distorsión de la fase dependiente de la dirección de propagación, que incluye las influencias de las aberraciones de las lentes objetivo; $f_s(\alpha_x, \alpha_y)$, la distribución de las ondas planas incidentes, dependiente del semiángulo de convergencia del haz, α , y que refleja la coherencia espacial del haz incidente; y $f_t(E_0, E_{perd})$, la probabilidad de dispersión inelástica.

Se suele asumir que $f_s(\alpha_x, \alpha_y)$ se ajusta bien a una gaussiana de anchura a altura e^{-1} de $\alpha \ll 1$ mrad. Sin embargo, la componente inelástica de $f_t(E_0, E_{perd})$ depende de diversos factores, homogeneidad de la muestra, y características de proceso inelástico, por lo que es necesario, para poder determinar correctamente la función de onda $\Psi(\vec{q})$, usar un filtro de energía para eliminar las imágenes formadas por electrones inelásticamente dispersados. Para la discusión que a continuación se va a realizar, se asume que la onda ha sido idealmente filtrada en energía, de modo que $E_{perd} = 0$; $f_t(E_0, E_{perd}) = f_t(E_0)$; y, por tanto, la función de onda saliente es igual a la función de onda saliente para dispersiones elásticas $\Psi(\vec{q}) = \Psi_0(\vec{q}, E = E_0)$.

Una vez establecidas estas consideraciones, la ecuación 6.1 puede reescribirse en función del coeficiente cruzado de transmisión^[Ish80], $T(\vec{q} + \vec{q}', \vec{q}', \Delta f)$, de la forma que se presenta en la ecuación 6.2.

$$I(\vec{r}, \Delta f) = FT^{-1}[\int \Psi_0(\vec{q} + \vec{q}')T(\vec{q} + \vec{q}', \vec{q}', \Delta f)\Psi_0^*(\vec{q}')d^2\vec{q}'] \text{ Ec. 6.2}$$

donde \vec{q} y \vec{q}' son vectores del espacio recíproco y el símbolo “*” se refiere a la función de ondas compleja conjugada.

Se puede demostrar^[Koc08] que para $\Delta f = 0$, el coeficiente cruzado de transmisión se aproxima a 1 y, por tanto, la intensidad de la imagen recogida será $I(\vec{r}) \approx |\Psi_0(\vec{q})|^2$, con lo que se pierde toda la información contenida en la fase de la onda. Por el contrario, para valores de desenfoque no nulos, la intensidad de la imagen puede escribirse como se muestra en la ecuación 6.3, siempre y cuando se asuma que las aberraciones de tercer orden o mayor son despreciables (basta con usar una apertura de objetivo suficientemente pequeña para garantizarlo), y que el haz de electrones: (i) tiene un astigmatismo despreciable; (ii) tiene una alta coherencia temporal, por lo que la dispersión del foco, dependiente de la aberración cromática, es prácticamente nula; y (iii) está

suficientemente bien colimado, por lo que se puede aproximar la función de distorsión de fase, χ , a su expansión en primer orden: $\chi(q, \Delta f) \approx \pi \lambda \Delta f q^2$, donde λ es la longitud de onda del haz incidente.

$$I(\vec{r}) = |\Psi_{\Delta f}(\vec{r})|^2 \otimes \text{FT}^{-1}[\exp\{-(\pi \alpha \Delta f q)^2\}] \quad \text{Ec. 6.3}$$

En la ecuación 6.3, el símbolo \otimes denota el producto de convolución y α es el semiángulo de convergencia del haz. De esta expresión se puede obtener la función de onda saliente ($\Psi_0(\vec{q})$) a partir de la transformada de Fourier de los coeficientes del desarrollo de dicha función de onda respecto al desenfoque, Δf , como queda recogido en la ecuación 6.4.

$$\Psi_{\Delta f}(\vec{r}) = \text{FT}^{-1}[\Psi_0(\vec{q}) \exp(-i\chi(q, \Delta f))] \quad \text{Ec. 6.4}$$

La ecuación 6.3 se ha obtenido despreciando términos lineales en q , de modo que su resolución supone la base para el algoritmo no lineal FRWR^{*[Bha06,Koc08]}, que se emplea en el presente trabajo para la recuperación de la función de onda saliente. Este algoritmo, para cada valor de Δf , y partiendo de una función de onda inicial $\sqrt{I(\vec{r})}$ (de la ecuación 6.3, $\Psi_{\Delta f=0}(\vec{r})$), realiza un proceso iterativo en el que:

- Se resuelve la ecuación 6.4 para la función de onda saliente ($\Psi_0(\vec{q})$).
- Se estima un nuevo valor de $\Psi_{\Delta f}(\vec{r})$ mediante un desarrollo en el espacio de las frecuencias en el que tienen más peso aquellas componentes que tengan una mayor contribución a la intensidad $I(\vec{r})$.
- Con la nueva función $\Psi_{\Delta f}(\vec{r})$, se reinicia el proceso hasta minimizar el factor R (que mide la precisión de la reconstrucción de la función de onda^[Son13]), idealmente, hasta el valor de 0,5 o menor.

Cabe mencionar que el cambio de la tensión en las lentes objetivo no sólo produce una variación del foco, sino, además, distorsiones en la imagen que se traducen en cambios en el aumento y la orientación de la misma. Para obtener la onda saliente también es necesario corregir los valores de intensidad de las imágenes en las series focales

* Algoritmo de reconstrucción de la onda mediante resolución completa (*Full-Resolution Wave Reconstruction*, FRWR).

respecto a los valores que adquieran los parámetros de distorsión de las mismas. Este primer paso, que, como se comentó, requiere la obtención de la serie focal correspondiente al haz transmitido, también lo lleva a cabo el algoritmo FRWR. Este algoritmo produce resultados mucho más precisos y fiables que otros algoritmos ampliamente usados, como la ecuación de transporte de intensidad (*Intensity Transport Equation*, TIE)^[Tea83,Koc10i,Son13].

Respecto a la información contenida en la fase de la onda saliente, se puede demostrar^[Hyt97], dada una función de onda saliente (para una frecuencia espacial o reflexión g dada) de una estructura cristalina ($\Psi_g(\vec{r}) = A_g(\vec{r})\exp[i\phi_g(\vec{r})]$), que el gradiente de la fase de dicha onda ofrece como resultado la deformación local de la red cristalina (variación de parámetros reticulares), de la forma que se expresa en la ecuación 6.5.

$$\vec{\nabla}\phi_g(\vec{r}) = 2\pi\Delta\vec{q} \quad \text{Ec. 6.5}$$

donde \vec{q} es el vector, en el espacio recíproco, correspondiente a la familia de planos correspondiente a la reflexión g .

Denotando por $\vec{u}(\vec{r})$ al vector desplazamiento para los planos atómicos respecto a sus posiciones de equilibrio (esto es, a las que tendrían en caso de que el material estuviera relajado), la matriz de deformación del sistema se puede expresar mediante la ecuación 6.6^[Nye57].

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.6}$$

A partir de las ecuaciones 6.5 y 6.6, se puede demostrar^[Hyt98] que el conocimiento de la fase de la función de onda saliente para dos reflexiones perpendiculares (g_1 y g_2) permite obtener, para cada píxel de la imagen que contiene dicha fase, los distintos elementos de la matriz de deformación, de acuerdo a como se presenta en la ecuación 6.7.

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \begin{pmatrix} d_{1x} & d_{2x} \\ d_{1y} & d_{2y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \phi_{g1}}{\partial x} & \frac{\partial \phi_{g1}}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi_{g2}}{\partial x} & \frac{\partial \phi_{g2}}{\partial y} \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 6.7}$$

donde \vec{d}_1 y \vec{d}_2 son los vectores de la red en el espacio directo, que corresponden, respectivamente, a los vectores \vec{q}_1 y \vec{q}_2 , asociados a su vez a las reflexiones g_1 y g_2 del espacio recíproco.

En el presente estudio, se busca determinar las deformaciones de la red en dos direcciones, coincidentes con los vectores unitarios \vec{a} y \vec{c} en el espacio real (ε_a y ε_c). Hay que tener en cuenta que la dirección de crecimiento coincide con el vector \vec{c} , de forma que los elementos ε_{xx} y ε_{yy} , de la matriz de deformaciones, coinciden con las deformaciones ε_a y ε_c , respectivamente.

Por otro lado, en el caso de las muestras M10 y M11, la composición, determinada mediante alguna medida experimental directa, se desconoce, por lo que también los valores de las constantes de red, a_0 y c_0 (d_1 y d_2 en la ecuación 6.7), son incógnitas. Debido a esto, en lugar de obtenerse mapas de deformación tradicionales, en el caso de estas muestras, se obtendrán imágenes en las que se representan ε_a/a_0 y ε_c/c_0 (que, en adelante, se denotarán como “mapas de deformación normalizada respecto a la constante de red”, o “mapas de deformación normalizada”). Desde el punto de vista de los cálculos mediante computación, para obtener estos mapas de deformación normalizada, basta con forzar que las constantes de red tomen el valor de 1 Å al generar mapas de deformación para ε_a y ε_c , lo que se consigue resolviendo, una vez obtenida la fase de la función de onda saliente, la ecuación 6.7 mediante *scripts* incorporados en el *plugin* “FRWR”*. Los datos experimentales ε_a/a_0 y ε_c/c_0 (con a_0 y c_0 en unidades de angstrom), se introducirán, posteriormente, en la ecuación 6.8, igual a la ecuación 3.6 del capítulo 3, calculándose la composición de la capa de InAlGaIn en cada muestra, según la teoría elástica y la ley de Vegard.

$$\frac{\varepsilon_c/c_0}{\varepsilon_a/a_0} \cdot \frac{c_0(x,y,z)}{a_0(x,y,z)} = -2 \frac{C_{13}(x,y,z)}{C_{33}(x,y,z)} \quad \text{Ec. 6.8}$$

Una vez estimada dicha composición, que es el objetivo principal por el que se estudia el estado de deformación de las muestras M10 y M11, es posible, aplicando la ley de Vegard, determinar los valores de las constantes de red y, por consiguiente, obtener los valores de ε_a y

* Conjunto de herramientas asociadas a la reconstrucción de la función de onda mediante el algoritmo FRWR y a la obtención de mapas de deformación. Disponible en la dirección web www.christophkoch.com/FRWR/index_tools.html.

ε_c . De esta forma, se puede obtener la deformación de capa barrera y compararla con deformaciones calculadas mediante HRXRD para capas en las que hubiera sido posible aplicar dicha técnica y que presenten una composición similar a la capa de InAlGaN en las muestras M10 y M11, de modo que pueda estimarse en cierto grado la precisión de los mapas de deformación normalizada obtenidos mediante esta holografía.

VI.2.2. Aplicación de la técnica de DIH para un solo haz difractado. Muestras M10 y M11.

Como se comentó en el capítulo 5, debido al bajo espesor (4 nm) de las capas de InAlGaN en las muestras M10 y M11, no fue posible la determinación, mediante medición directa, EDX, o indirecta a partir de sus parámetros de red, HRXRD o SAED, de la composición de dichas capas, con lo que solo se cuenta con el valor nominal proporcionado por los fabricantes como una estimación sustentada en la relación de flujos de precursores utilizados: $\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$. Por tanto, es de especial interés conocer correctamente para estas muestras los estados de deformación, que, como se ha comentado, se estudiarán a partir de sus mapas de deformación normalizada para las constantes de red, y calcular, a partir de estos, los valores de sus composiciones. Por estas razones, en el caso de estas muestras, se recurrió a la técnica de DIH para un solo haz difractado (sobradamente establecida cuando se realizaron los experimentos presentados en este capítulo^[Koc10ii]) combinada con el uso del algoritmo no lineal FRWR.

Para conseguir las condiciones idóneas de contraste de difracción en los experimentos, se usó una apertura de objetivo de 10 μm , lo que lleva a establecer en 0,77 nm el límite de resolución de las imágenes^[Koc10ii]. Además, como es requisito en la holografía en eje, la contribución de los electrones inelásticamente dispersados (para una dispersión en energía de más de 0,09 eV) se eliminó mediante el uso del filtro de energía MANDOLINE, incorporado en la columna del microscopio SESAM. La estabilidad necesaria de las condiciones en que se registran las series focales se consiguió gracias a los sistemas de amortiguamiento de las oscilaciones mecánicas y de voltaje (*Hörschen HV-Stabilizer*) que tiene incorporado dicho microscopio^[Koc06].

- ***Mapa de deformación normalizada para la capa barrera de la muestra M10.***

En la Figura 6.5 se muestran las secciones representativas de las imágenes de la serie focal en condiciones de 2 haces, usando la reflexión (0002) de las capas III-N, y de campo oscuro, tomada para la muestra M10, con un desenfoque entre cada imagen de la serie de 400 nm. En cada serie focal se tomaron 9 imágenes: una imagen enfocada, y 8 imágenes para valores de desenfoque entre -1600 nm y 1600 nm. Se puede apreciar, como se comentó previamente, que las zonas donde cambia la estructura del cristal (intercaras), al aplicar valores de desenfoque no nulos, generan interferencias constructivas (franjas claras) y destructivas (franjas oscuras).

Como paso intermedio, antes de reconstruir la onda saliente a partir de la serie focal, se eliminaron, mediante tratamiento digital de las imágenes, las contribuciones a la imagen de los rayos X*, que se traducen en píxeles de alta intensidad que podrían falsear los mapas de deformación calculados.

Una vez extraídos los parámetros de distorsión para la serie focal de campo oscuro, a partir de su equivalente para campo brillante, mediante el empleo del *plugin* FRWR para *Digital Micrograph*, y con el algoritmo de reconstrucción no lineal previamente comentado, se obtienen la amplitud y la fase de la onda saliente, que se muestran en la Figura 6.6. Nótese que la amplitud, en la Figura 6.6 (a), de la onda saliente ($|\Psi_0(\vec{r})|^2$), como se ha comentado previamente, corresponde a la imagen que se obtendría mediante la aplicación de técnicas de DC-2B-TEM convencionales (para condiciones de campo oscuro), mientras que el logro de las técnicas holográficas es la obtención, además, de la información en la fase, en la Figura 6.6 (b), en la que la intensidad se presenta en escala de colores, para facilitar la apreciación de los detalles de la fase. Las líneas horizontales y verticales en los contornos de las reconstrucciones de la amplitud y la fase no deben ser tenidas en cuenta, ya que son artefactos residuales, producto del hecho de que la imagen usada para la reconstrucción tiene un área finita. Los efectos de borde también impiden obtener resultados correctos en un pequeño entorno de la superficie del material.

* Provenientes de las interacciones entre el haz de electrones y la muestra, estos rayos X pueden ser emisiones características de los elementos que forman las capas semiconductoras, o radiación de frenado (*bremssstrahlung*).

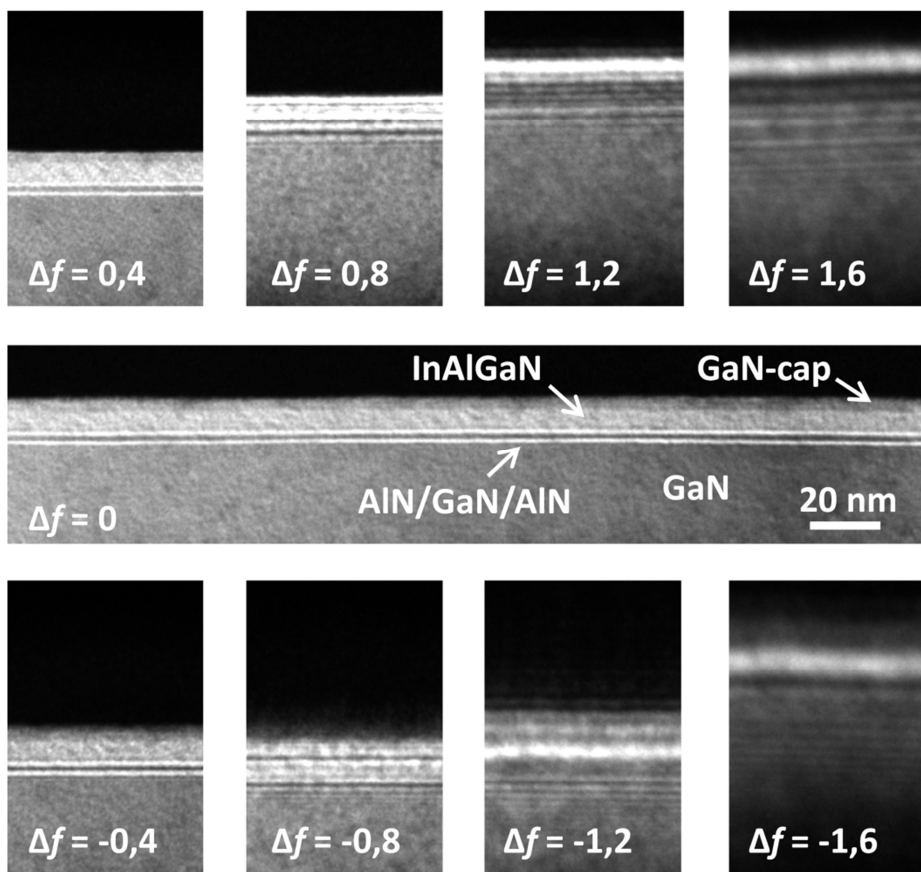


Figura 6.5. Serie focal para la zona superior de la heteroestructura HEMT de la muestra M10. Los valores de Δf están dados en unidades de micras.

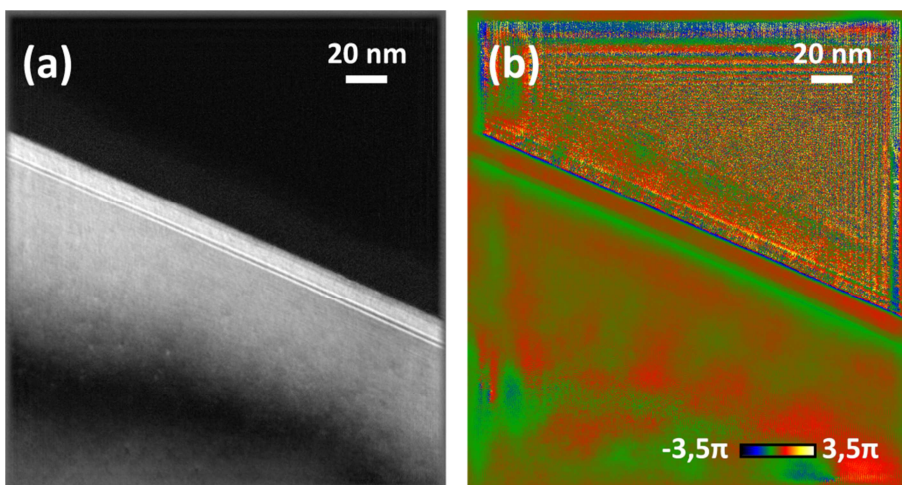


Figura 6.6. Amplitud (a) y fase (b) de la onda saliente resultante del análisis de la serie focal presentada en la figura 6.5. La escala de intensidad de la fase está dada en radianes.

A su vez, a partir de la información contenida en la fase de la onda reconstruida, fue posible obtener el mapa de deformación normalizada, respecto a la constante c_0 para cada capa, a lo largo de la dirección de crecimiento, para las capas activas, espaciadoras y barrera de la heteroestructura HEMT de la muestra M10. Dicho mapa se presenta en la Figura 6.7, junto con un detalle de las capas superiores a mayor aumento y, a costa de una pequeña pérdida de información, con una escala de intensidades distinta, para que se pueda apreciar mejor el contraste entre las razones ε_c/c_0 entre las distintas capas.

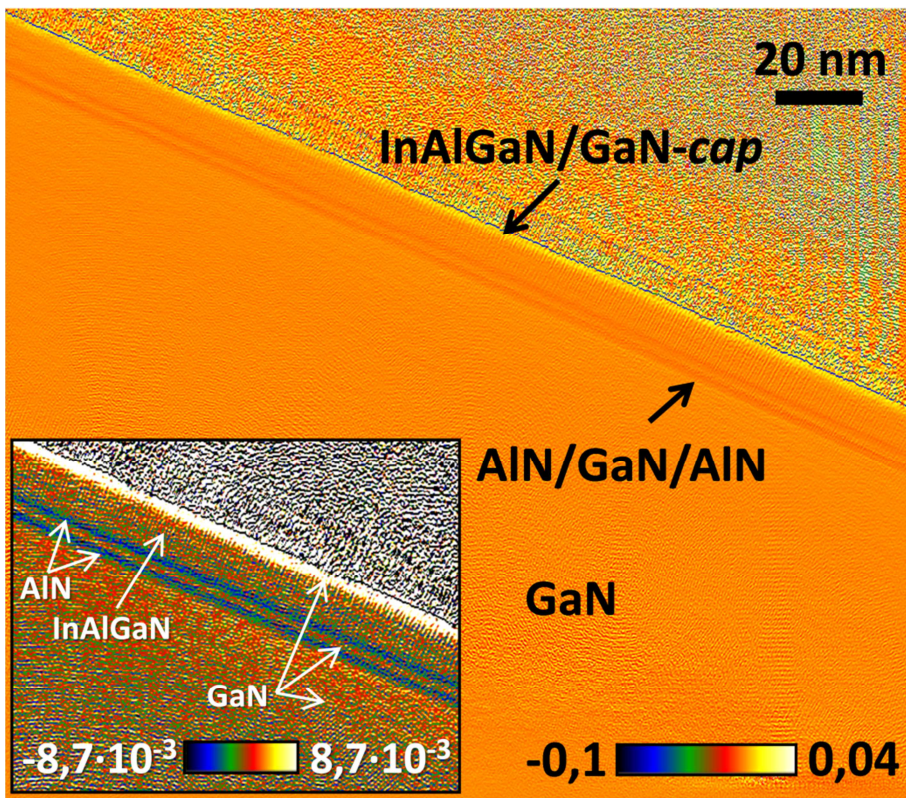


Figura 6.7. Mapa de deformación normalizada para las epicapas de la muestra M10. La intensidad en la imagen (escalas de colores) está dada en unidades de \AA^{-1} .

Para analizar el mapa de deformación normalizada que se muestra en la Figura 6.7, basta con extraer un perfil de intensidades de la zona de interés, epicapas AlN/GaN/AlN, InAlGaN y GaN-cap, como se muestra en la Figura 6.8, en la que se presenta el perfil de intensidades, promediado para todo el área dentro del mapa de deformación normalizada, medido desde la intercara entre la capa

activa del HEMT (GaN virtualmente relajado, de parámetro reticular constante) y la capa espaciadora, una vez sustraído el valor de ruido de fondo*, que, en este caso, se ha determinado en un $-7,61 \cdot 10^{-8} \text{ \AA}^{-1}$.

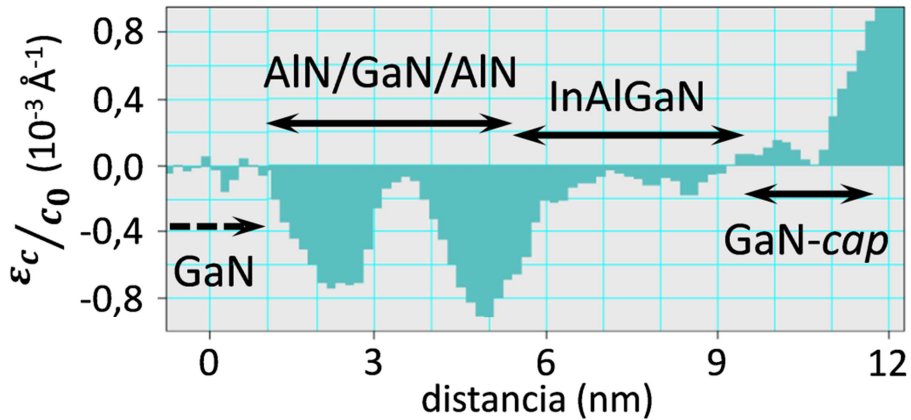


Figura 6.8. Perfil de intensidad del mapa de deformación normalizada para las capas superiores de la heteroestructura en la muestra M10.

En el perfil de intensidad recogido en la Figura 6.8, se pueden distinguir intensidades correspondientes a las distintas capas de la heteroestructura, destacándose las siguientes regiones:

- Capa activa de GaN: hasta una distancia de 1 nm en el perfil, se observa que el GaN en la capa de activa (de la que, a modo de ejemplo, se muestra una pequeña región en la Figura 6.8) presenta una deformación media prácticamente nula, como se espera, debido a que es una capa de estructura relajada.
- Triple capa espaciadora (AlN/GaN/AlN): correspondiente, de forma aproximada, a los siguientes 4 nm del perfil, cada capa de AlN genera un pico, en el perfil de intensidad, de una anchura de 1,3 nm; y de 1,5 nm, en el caso de la capa de GaN), en los que se observan dos picos de valores negativos de deformación. Los picos no tienen intensidades iguales, debido a que la cola del segundo pico solapa parcialmente (hay que tener en cuenta que la resolución del mapa de deformaciones es de 1 nm) con la medida correspondiente a la capa de InAlGaN. A partir de este

* Dado que la capa de GaN se supone que presenta un valor constante en sus parámetros de red, ya que está relajada, o casi relajada, de tensiones, se obtendrá el valor de dicho ruido como el valor medio de intensidad en una zona de la imagen correspondiente al GaN y que esté suficientemente alejada de las epicapas.

perfil, y teniendo en cuenta que el valor aceptado para la constante de red del AlN es $a_0^{\text{AlN}} = 4,98089 \text{ \AA}$, como se expuso en el capítulo 3, se determina que el AlN sobre la capa activa de GaN tiene una deformación (de su parámetro c) de, aproximadamente, $\varepsilon_c = (-0,266 \pm 0,009)\%$.

- Capa barrera de InAlGa_N: correspondiente a los siguientes 4 nm del perfil. Ya que la constante reticular c_0 de esta capa no es un dato conocido, a partir del perfil en la Figura 6.8 sólo es posible obtener la razón entre la deformación en c y dicha constante. En promedio, para la muestra M10, se tiene que: $\varepsilon_c^{\text{InAlGa}_N} / c_0^{\text{InAlGa}_N} = (-1,18 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.
- Capa GaN-*cap*: la medida de deformación en esta zona queda oculta por el efecto de borde producido por la existencia de la superficie del cristal. Esta es la razón por la que la deformación para esta capa mostrada por el perfil de intensidades en la Figura 6.8 alcanza el 2%, cuando el GaN en esta capa debe estar relajado, ya que el crecimiento de las epicapas en la heteroestructura de la muestra M10 es pseudomórfico respecto a la red de la capa activa de GaN, como se comprobó mediante HRTEM y se expuso en el capítulo 5.

Tras repetir, para la reflexión $(01\bar{1}0)$ de los nitruros, el proceso expuesto en las últimas páginas, se obtuvo el mapa de deformación en la dirección perpendicular a la de crecimiento normalizada para la constante de red en dicha dirección (esto es, mapa para ε_a/a_0), que se presenta en la Figura 6.9 (a). En la Figura 6.9 (b) se muestra el perfil de intensidades derivado de dicho mapa, y se etiquetan las capas de la muestra M10 a las que se asocia cada región de dicho perfil. Promediando en cada región, se obtiene que:

- La deformación del AlN (empleando, para determinarla, el valor aceptado de su constante de red a_0) es $\varepsilon_a = (2,79 \pm 0,13)\%$, muy cercana a la esperada ($\varepsilon_a = 2,4\%$) para AlN crecido epitaxialmente sobre GaN.
- El cociente entre la deformación ε_a y la constante reticular a_0 , medida por este proceso, de la capa de InAlGa_N, es $\varepsilon_a^{\text{InAlGa}_N} / a_0^{\text{InAlGa}_N} = (1,38 \pm 0,17) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

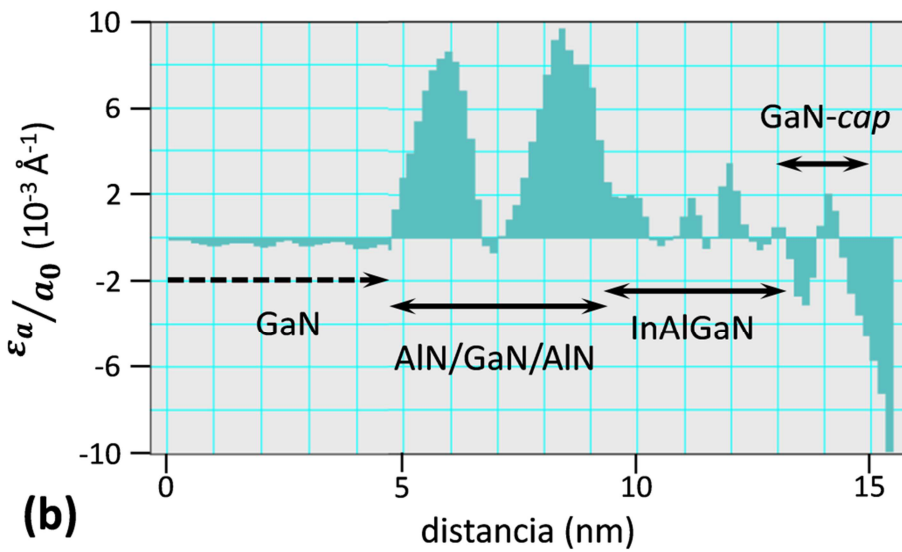
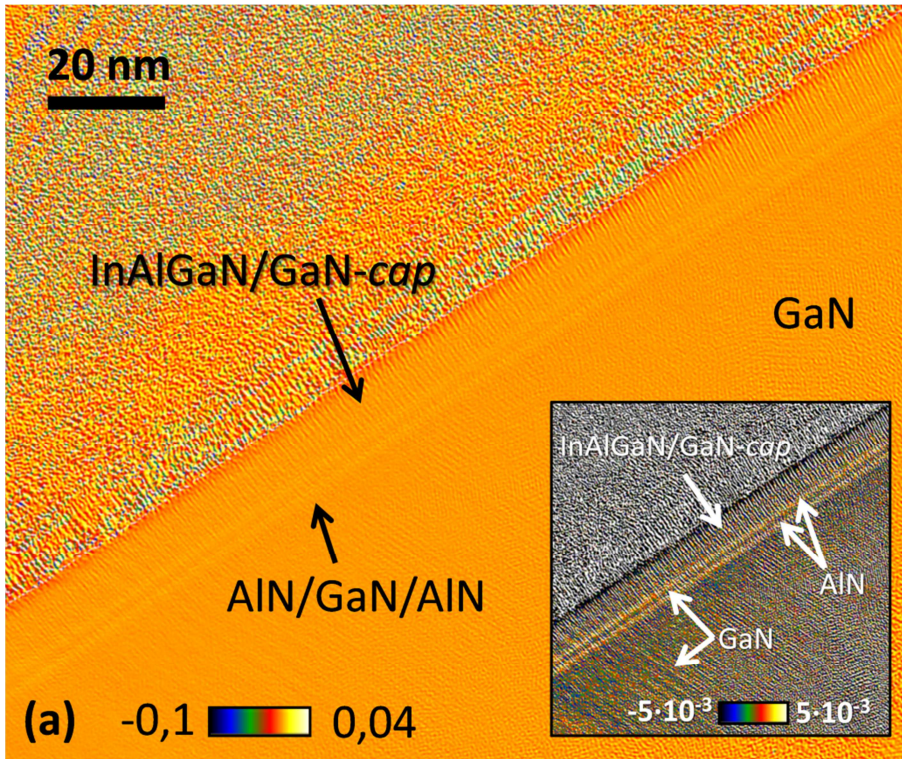


Figura 6.9. Mapas de deformación normalizada ϵ_a/a_0 (a), donde las escalas están dadas en unidades de \AA^{-1} ; y perfil de intensidades de dicho mapa para la zona activa de la muestra M10 (b).

Una vez obtenidos los valores de deformación normalizada respecto a los parámetros de red relajada, es posible hallar la

composición de la capa de InAlGa_N de la muestra M10, de acuerdo con la teoría elástica y la ley de Vegard.

Así, resolviendo la ecuación 6.8 para los valores experimentales $\varepsilon_a/a_0 = (1,14 \pm 0,17) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ y $\varepsilon_c/c_0 = (-1,18 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, se tiene que la capa barrera de M10 se comporta elásticamente como una capa $\text{In}_{0,07}\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,59}\text{N}$ crecida sobre un cristal de GaN relajado, que se aproxima bastante a los valores nominales de composición: $\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,60}\text{N}$.

Una vez estimada la composición de la capa barrera en la heteroestructura de la muestra M10, es posible calcular las constantes reticulares correspondientes a dicha capa, haciendo uso de la ley de Vegard y las constantes de red aceptadas, en el capítulo 3, para los compuestos III-N. Así, se tienen los valores $a_0^{\text{InAlGa}_N} = 3,1874 \text{ \AA}$, y $c_0^{\text{InAlGa}_N} = 5,1525 \text{ \AA}$. A partir de estos valores para las constantes de red, y las estimaciones para ε_a/a_0 y ε_c/c_0 , es inmediato obtener los valores de deformación para la capa barrera de InAlGa_N: $\varepsilon_a = (0,44 \pm 0,05)\%$ y $\varepsilon_c = (-0,61 \pm 0,03)\%$.

Por otro lado, para estimar la validez de la metodología presentada en este capítulo, se comparan estos resultados para la deformación con aquellos que se obtuvieron mediante la técnica de HRXRD (en el capítulo 5). En el caso de las muestras M10 y M11, no fue posible medir los parámetros reticulares, por lo que se comparan los resultados haciendo uso de una muestra cuya composición para la capa barrera es muy similar a la muestra M10 (lo que, como se demostrará en secciones subsiguientes, también es válido en el caso de M11): la muestra M9, para la que $\varepsilon_a^{\text{InAlGa}_N} = (0,440 \pm 0,005)\%$ y $\varepsilon_c^{\text{InAlGa}_N} = (-0,600 \pm 0,005)\%$, como se indica en el capítulo 5. El alto grado de coincidencia entre los valores de deformación calculados por estas dos técnicas refrenda de forma sólida la validez tanto de la técnica de DIH como de la metodología empleada para calcular la composición de capas de constante de red inicialmente desconocida.

- ***Mapa de deformación normalizada para la muestra M11.***

Por otra parte, siguiendo un procedimiento similar al descrito para el análisis de la muestra M10, se obtuvo el mapa de deformación normalizada para la muestra M11. En este caso, el experimento de DIH se realizó a un aumento menor y con un desenfoque, entre cada

imagen de la serie focal, de 800 nm. Sin embargo, esta diferencia de condiciones experimentales (aplicadas con el propósito de obtener mapas de deformación para regiones aún más amplias que en el caso previamente expuesto), unidas al escaso espesor de las epicapas en la heteroestructura, dio lugar a la aparición de franjas de Fresnel en el mapa de deformación normalizada, que no se pudieron evitar, ni siquiera mediante el uso de filtros de paso de banda en el espacio recíproco. En la Figura 6.10 (a), se presenta la imagen para $\Delta f = 0$ de la serie focal empleada para la recuperación de la onda saliente mediante DIH. Los contrastes periódicos adicionales que aparecen en el mapa de deformación obtenido (Figura 6.10 (b), en la que la escala de color está dada en unidades de \AA^{-1}) son franjas de Fresnel, que también contribuyen a enmascarar los picos del perfil de intensidades del mapa de deformación normalizada, en la Figura 6.10 (c), realizado, para la muestra M11, en una zona análoga a donde se obtuvo el perfil de intensidades de la Figura 6.8. El valor medido como ruido de fondo, en este caso, es $1,48 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^{-1}$.

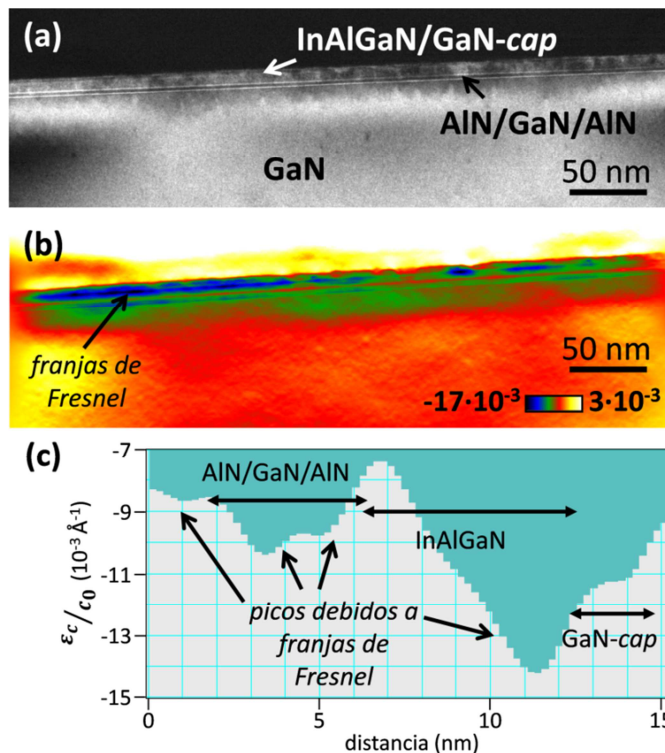


Figura 6.10. Imagen de campo oscuro para la reflexión (0002) de la serie focal tomada para la muestra M11 (a). Mapa de deformación (b) y perfil de intensidad del mismo (c), para las epicapas de la muestra M11.

La presencia de estas franjas de Fresnel imposibilita analizar de forma fiable el mapa de deformación normalizada, como se comprueba en el perfil de intensidades en la Figura 6.10 (c), donde se señalan picos debidos a dichas franjas, y se estima, aproximadamente, las regiones correspondientes a las distintas capas de la heteroestructura de la muestra M11. Por ello, es imposible cuantificar la deformación en la dirección de crecimiento para la capa de InAlGaN en esta muestra M11 a partir de los datos en mapas como los presentados en la Figura 6.10 (b). Este hecho, y debido al tiempo del que se dispuso para realizar los experimentos de holografía (que estuvo limitado al periodo de estancia del autor de la presente tesis en el Centro de Microscopía Electrónica del Instituto Max Planck para Sistemas Inteligentes), promovió el intento de obtener el mapa de deformación normalizada de la muestra M11 mediante un tipo distinto de holografía en eje, basada en la adquisición de series focales para imágenes de alta resolución, como se verá más adelante.

VI.2.3. Aplicación de la técnica de DIH para múltiples haces difractados.

Para obtener mapas de deformación de capas epitaxiales compuestas parcialmente de indio es recomendable, como se comentó, el uso de la holografía de campo oscuro. Sin embargo, la DIH para un solo haz difractado, como se ha visto, no permite obtener más de un elemento de la matriz de deformación sin tener que reorientar la muestra, lo que haría necesario repetir todo el proceso, incluyendo la extracción de nuevos parámetros de distorsión.

Como innovación experimental, en estos estudios se optó por recurrir a una variante novedosa* de la técnica de DIH hasta ahora presentada: la holografía DIH para múltiples haces. Esta subtécnica permite, en teoría, determinar todos los elementos de la matriz de deformación mediante un único proceso automatizado de adquisición de series focales, con lo que sólo se han de determinar una vez los parámetros de distorsión, que es el paso que consume más tiempo y memoria de computación. Para comprobar la utilidad de la holografía DIH de múltiples haces, se aplicó la nueva metodología a las muestras M3, M6, M8, M9 y M12, para las que el estado de deformación de la

* Esta técnica todavía estaba en proceso de desarrollo y perfeccionamiento en el año 2011, cuando se realizaron los experimentos presentados en este apartado. A nuestro conocimiento, la técnica sigue hoy en día (2013) en proceso de perfeccionamiento y no se han publicado resultados basados en ella.

capa barrera ya había sido medido con anterioridad^[Man10,Man11], con el objetivo de contrastar estos valores ya conocidos con los obtenidos mediante esta subtécnica de la holografía en eje, y así comprobar su fiabilidad, y, en su caso, utilizar dicha subtécnica para estimar valores de composición y deformación en caso de muestras como M10 y M11. Nótese que, en el caso presentado en este apartado, ya que se estudian capas de aleaciones III-N de composición conocida, es posible hablar de mapas de deformación, sin tener que normalizar la deformación respecto a una constante de red.

La técnica consiste en orientar la muestra a lo largo de un eje de zona. Mediante la inclinación del haz en el microscopio (*beam tilt*), en el diagrama de difracción de la muestra, se sitúan, uno a uno, los haces correspondientes a las reflexiones difractadas deseadas en la posición del haz transmitido, y se memorizan los valores la inclinación del haz para cada una de esas posiciones. De esta forma, al introducir la apertura de objetivo, y mediante el *software Digital Micrograph y scripts* fabricados para tal propósito (*Strain3D Acquisition Tool*, desarrollado por el Dr. C. T. Koch e incorporado en el microscopio Zeiss-SESAM), el equipo de TEM puede registrar automáticamente las series focales del haz transmitido y de cada uno de los haces difractados seleccionados sin variar la orientación de la muestra, ni los parámetros de distorsión debido a las aberraciones de las lentes. Una vez reconstruida la onda saliente (amplitud y fase) para cada reflexión, mediante el uso del algoritmo FRWR, se obtienen los cuatro elementos de la matriz de deformaciones con herramientas informáticas en el *plugin "FRWR"*, desarrolladas para tal propósito.

Para las muestras mencionadas, se adquirieron series focales, con valor de desenfoque de entre -3200 nm hasta 3200 nm y variando el desenfoque un valor de 800 nm entre cada imagen, para las reflexiones pertenecientes al eje de zona $[11\bar{2}0]$: $(0000)^*$, (0002) , $(01\bar{1}2)$, $(01\bar{1}0)$, $(000\bar{2})$, $(0\bar{1}1\bar{2})$, $(0\bar{1}10)$, $(02\bar{2}4)$ y $(0\bar{2}2\bar{4})$. En la Figura 6.10 se presentan, a modo de ejemplo, un conjunto de imágenes, a desenfoque nulo, pertenecientes a cada una de las series focales recopiladas para la muestra M3, adquirida para cada una de las reflexiones seleccionadas en el experimento.

* La serie focal asociada al haz transmitido, se usa para la obtención de los parámetros de distorsión, que se aplican en la reconstrucción de las ondas salientes a partir de las series focales asociadas a los haces difractados.

La gran desventaja de usar varios haces, sin embargo, es la pobre relación señal/ruido obtenida en cada imagen. Lamentablemente, los tiempos de exposición usados no pueden ser demasiado largos, ya que, en general, el registro de series focales requiere que la posición de la muestra entre cada imagen tomada no varíe, o varíe mínimamente, debido a que no se pueden realizar reconstrucciones de la función de onda usando dos imágenes en las que la zona examinada de la muestra no sea exactamente la misma, de tal forma que el movimiento de la muestra entre la obtención de dos imágenes supone una pérdida del área útil que se podrá usar para el proceso de reconstrucción holográfico.

Para varias reflexiones, en la Figura 6.11 se puede apreciar esta baja razón señal/ruido, que en el caso de las reflexiones más lejanas a la correspondiente a electrones no difractados, $(02\bar{2}4)$ y $(0\bar{2}2\bar{4})$, llega a hacer imposible el uso de las series focales para la reconstrucción de la amplitud y la fase de la onda saliente. Incluso en casos en que dicha razón no es tan baja, la intensidad de las imágenes de la serie focal no es comparable a las obtenidas mediante DIH para un solo haz difractado (Figuras 6.5 y 6.10 (a)). Así, a pesar de usar un algoritmo no lineal como el FRWR, los mapas de deformación obtenidos no tuvieron tanta calidad como el presentado en la Figura 6.7, ni siquiera, como el que se muestra en la Figura 6.10 (b).

En la Figura 6.12 se muestran, a modo de ejemplo, los mapas de deformaciones $\epsilon_{[01\bar{1}2]}$ para las capas III-N (elementos ϵ_{xy} en la matriz de deformaciones, tal y como se expresa en las ecuaciones 6.6 y 6.7) para las muestras estudiadas con DIH de múltiples haces. Como se puede apreciar claramente, los resultados distan mucho de tener la calidad requerida en un mapa de deformaciones generado mediante holografía convencional, tal y como se ha visto para el caso de la muestra M10. En el caso de la muestra M3, como se observa en la Figura 6.12 (a), se obtiene un mapa de deformaciones de aspecto ligeramente mejor que en el resto de muestras, pero, aun así, las deformaciones medidas en mapas ϵ_a y ϵ_c para la muestra M3 son entre 5 y 10 veces más altas que las que se conocen para estas muestras, que fueron obtenidas tras contrastar los datos de HRXRD y EDX, y presentadas en el capítulo 5.

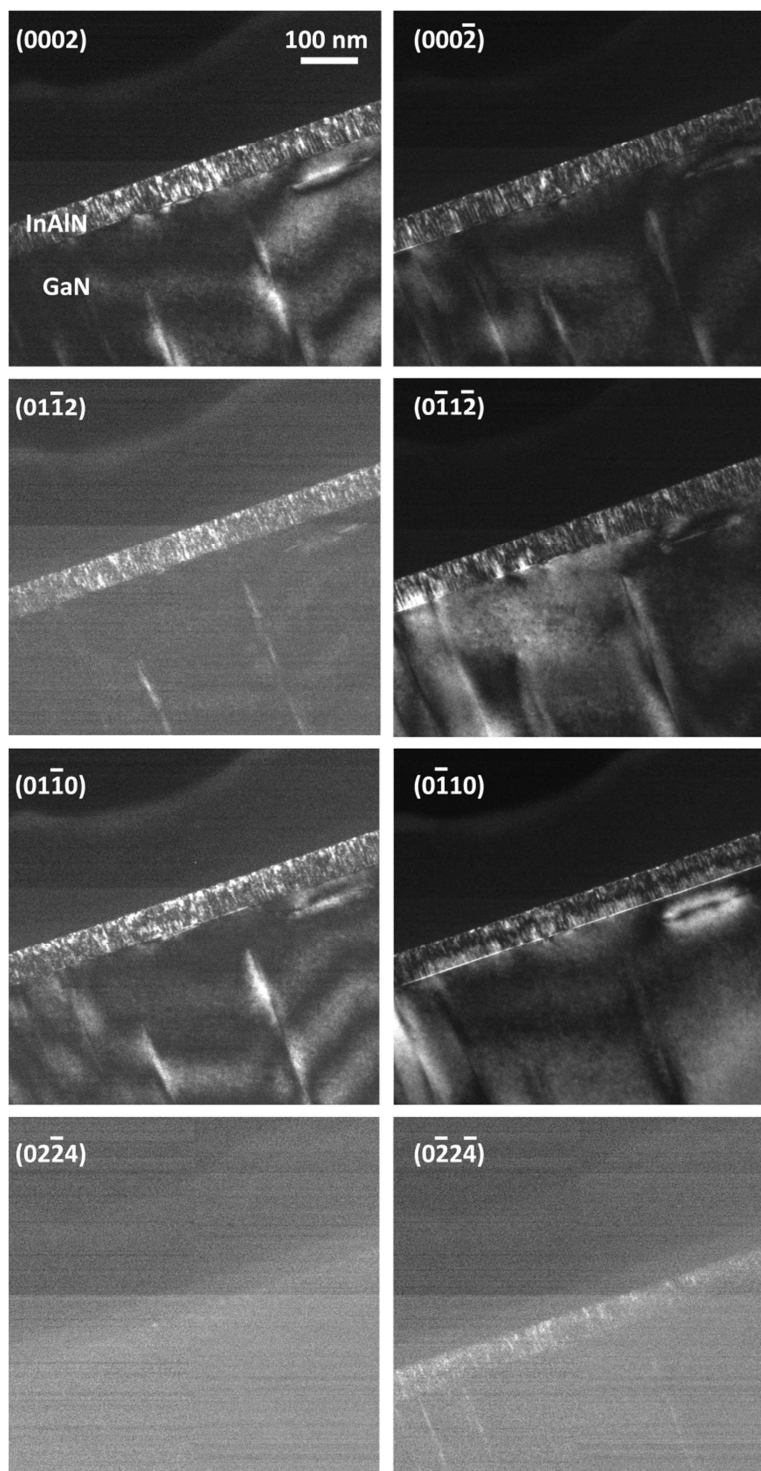


Figura 6.11. Imágenes de campo oscuro con $\Delta f = 0$ pertenecientes a las series focales tomadas para las distintas reflexiones difractadas por la muestra M3.

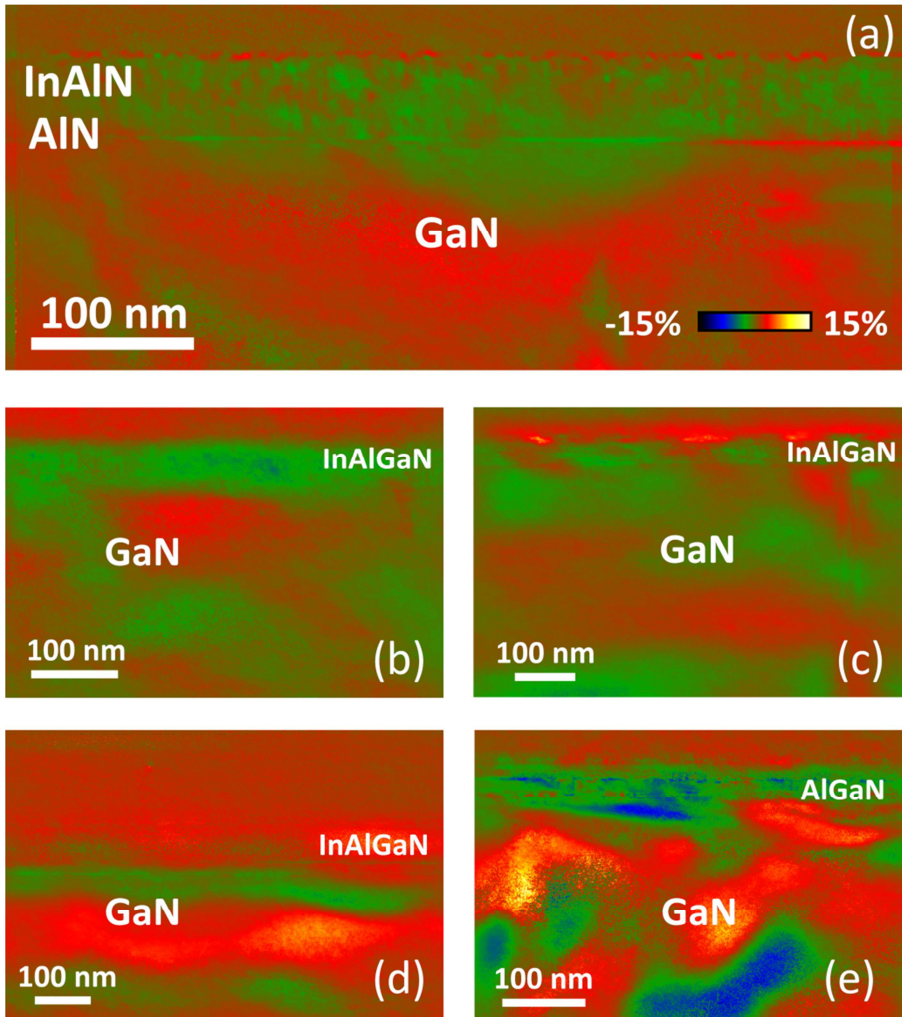


Figura 6.12. Mapas de deformación ε_{xy} para las muestras M3 (a), M6 (b), M8 (c), M9 (d), y M12 (e). La escala de deformación presentada en el mapa para la muestra M3 es válida y extensible para el resto de los mapas.

Se concluye que esta metodología de DIH, muy prometedora por otra parte, debe seguir perfeccionándose, tanto el tratamiento computacional de las series focales como la adquisición de las mismas, aunque sin duda alguna, la baja relación señal/ruido es causa, en gran parte, de los pobres resultados obtenidos. Desde la realización de las medidas hasta la actualidad, los avances en la mejora de esta subtécnica, impulsados por el Dr. C. T. Koch, han estado encaminados, sobre todo, en el primer sentido; mayormente en el ámbito de la optimización de los parámetros introducidos en el algoritmo de reconstrucción de la onda saliente.

VI.3. Holografía de electrones en eje para imágenes de alta resolución. Mapas de deformación y densidades de carga eléctrica. Muestra M11.

- ***Mapas de deformación normalizada.***

Para completar el estudio de las heteroestructuras HEMT mediante técnicas de holografía de electrones en eje, se realizaron series focales de la muestra M11 en alta resolución, para obtener los mapas de deformación normalizada (ϵ_a/a_0 y ϵ_c/c_0) de la epicapa barrera y del resto de las capas.

Orientando la muestra a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}0]$, se pueden obtener imágenes de alta resolución de las capas III-N para un área en torno a 50 nm x 50 nm. Se registró una serie focal con pasos de desenfoque de $\Delta f = 10$ nm entre cada imagen obtenida, hasta desenfoques de +70 nm y -70 nm, de la que se muestran 3 imágenes de una zona representativa del área estudiada, en la Figura 6.13. De igual modo que en los procesos previamente explicados (DIH), se minimizó la influencia de los electrones inelásticamente dispersados mediante un filtrado de energía de 0,09 eV.

En este caso, se adquirió una sola serie focal, pero, como corresponde al modo de contraste de fase (HRTEM), la apertura de objetivo recogía contribuciones de las reflexiones (0000), (01 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 10), (0002) y (000 $\bar{2}$), estas últimas siendo las más intensas, aparte de la asociada al haz transmitido. Por lo tanto:

- Los parámetros de distorsión debido a las aberraciones de la lente objetivo y al cambio de foco, se obtienen a partir de la misma serie focal con las que se recompone la onda saliente para cada reflexión.
- Los mapas de deformación normalizada ϵ_a/a_0 y ϵ_c/c_0 se calculan a partir de la fase de la onda saliente, obtenida a partir de una única serie focal que contiene información de reflexiones perpendiculares entre sí ((01 $\bar{1}$ 0) y (0002)).

Para reconstruir la amplitud y fase de la onda saliente, en la Figura 6.14, a partir de la serie focal obtenida*, se aplica el algoritmo no lineal FRWR, configurado convenientemente para trabajar con imágenes de alta resolución. Las variaciones más importantes, respecto a la metodología usada en secciones anteriores, son (i) que en el proceso iterativo, para el caso de alta resolución, no se permiten pequeños cambios de Δf entre pares de imágenes, y (ii) que el número de bucles e iteraciones aumenta hasta 10 veces respecto al caso de DIH.

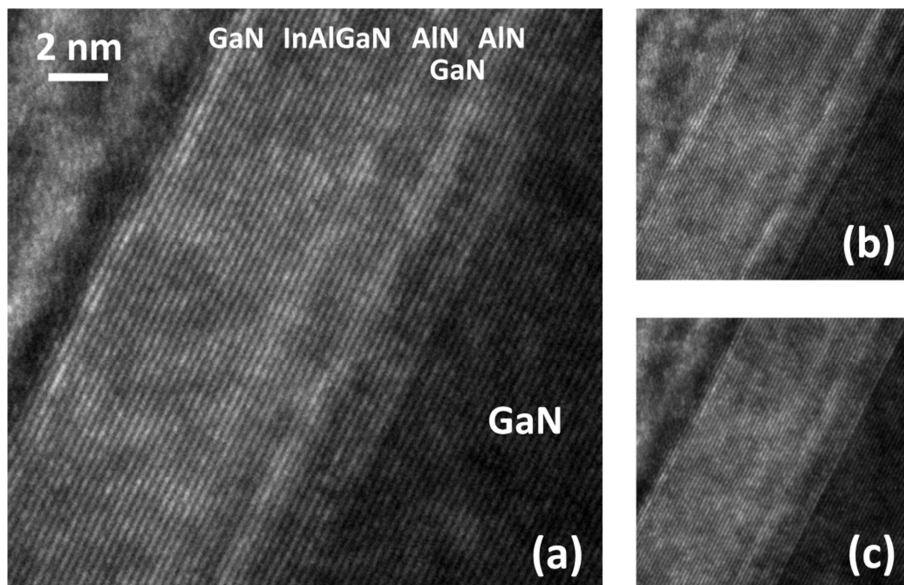


Figura 6.13. Imágenes de alta resolución (para la misma zona) tomadas para desenfocsos de $\Delta f = 0$ (a), $\Delta f = +70$ nm (b), y $\Delta f = -70$ nm (c).

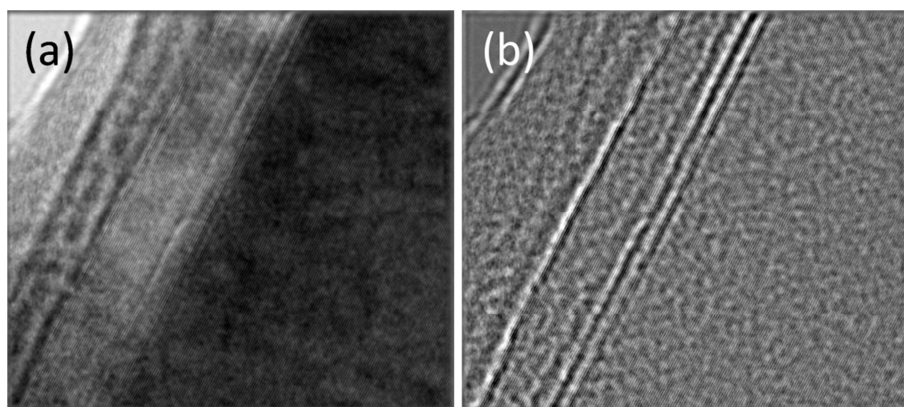


Figura 6.14. Amplitud (a) y fase de onda saliente (b) de la muestra M11.

* Nótese que en la Figura 6.13 sólo se mostraba, ampliada, una parte de la imagen de HRTEM obtenida.

En la Figura 6.15 (a) y (b) se presenta la misma zona ampliada de los mapas de deformación normalizada ε_a/a_0 y ε_c/c_0 , respectivamente, obtenidos a partir de la fase reconstruida. Para dichos mapas, en la Figura 6.16, se muestran los perfiles de intensidad, corregidos respecto a la señal en la zona relajada de la heteroestructura, correspondientes a las distintas epicapas de la heteroestructura HEMT en la muestra M11. Al igual que en el estudio de la muestra M10 mediante holografía DIH para un solo haz difractado, los efectos de borde debido a la existencia de una superficie, que el algoritmo FRWR interpreta como una zona de alta deformación, impiden determinar correctamente la deformación en la capa de GaN-*cap*, al quedar dicha señal solapada, como se observa en la Figura 6.16.

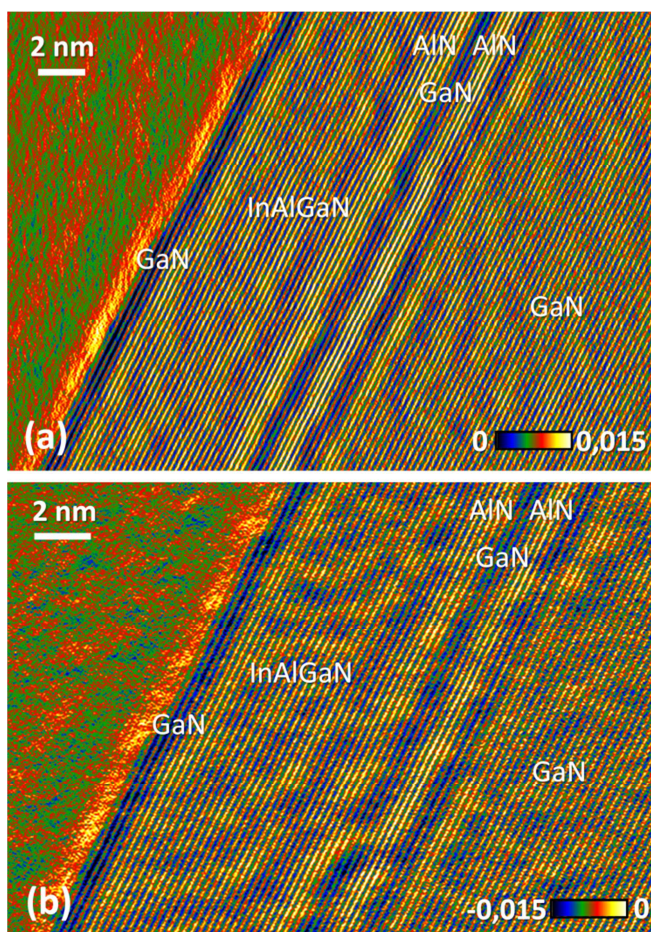


Figura 6.15. Detalles de mapas de deformación normalizada para los parámetros de red a (a), y c (b) obtenidos a partir de series focales de imágenes de alta resolución para la muestra M11.

Los valores de deformación normalizada, respecto a la constante reticular, promediados a lo largo de la capa de InAlGaN son: $\varepsilon_a/a_0=(1,64 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ y $\varepsilon_c/c_0=(-1,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. A partir de estos valores, se puede determinar, mediante la ecuación 6.8, que la epicapa de InAlGaN en la muestra M11 tiene el mismo comportamiento elástico que una capa de $\text{In}_{0,06}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,59}\text{N}$ crecida sobre GaN.

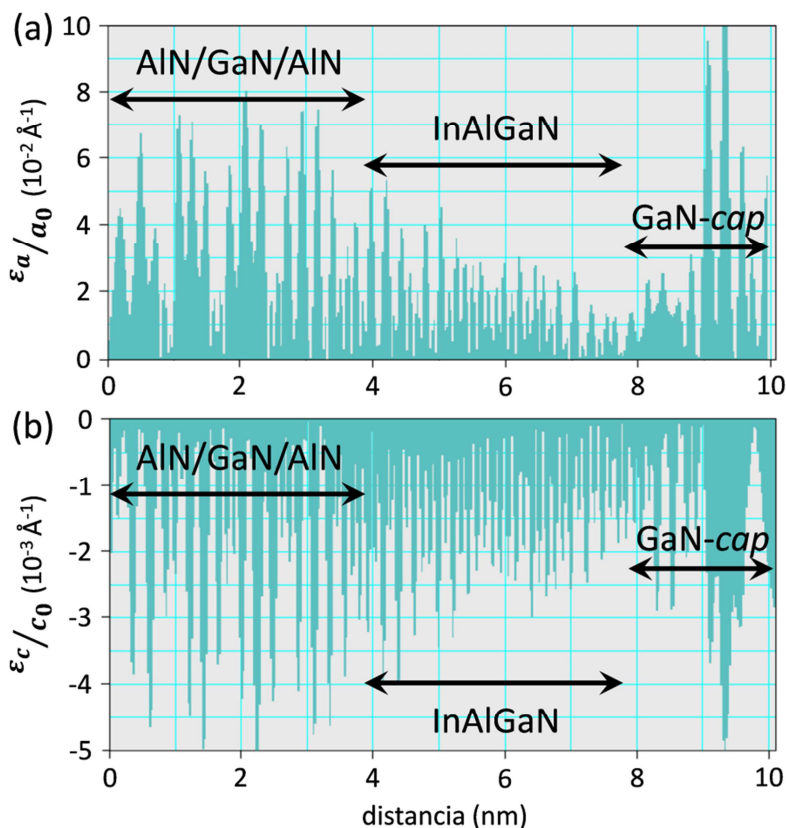


Figura 6.16. Perfiles de intensidad de mapas de deformación normalizada ε_a/a_0 (a) y ε_c/c_0 (b).

Una vez estimada la composición de la capa barrera, se pueden calcular, aplicando la ley de Vegard, los valores de las constantes de red de dicha capa, y, por consiguiente, deducir los valores de deformación en a y c a partir de las medidas directas obtenidas mediante los perfiles en la Figura 6.16. De este modo, se obtienen los valores para (i) las constantes de red $a_0 = 3,1819 \text{ \AA}$ y $c_0 = 5,1439 \text{ \AA}$; (ii) las deformaciones $\varepsilon_a = (0,522 \pm 0,004) \%$ y $\varepsilon_c = (-0,720 \pm 0,016) \%$. Estos valores para la deformación son muy cercanos a los obtenidos,

mediante HRXRD para la capa de InAlGaN en la muestra M9, aunque, ciertamente, no tan próximos como los valores de deformación obtenidos, en apartados anteriores, para la capa barrera de la muestra M10. Esta diferencia se justifica ya que la diferencia de composición para la capa de InAlGaN respecto a la muestra M9 es mayor en el caso de la muestra M11 que en para la muestra M10.

Los resultados para las composiciones de las capas de aleaciones cuaternarias en las muestras M10 ($\text{In}_{0,07}\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,59}\text{N}$) y M11 ($\text{In}_{0,06}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,59}\text{N}$) son consistentes con el hecho de que las condiciones de crecimiento MBE, como se expone en el capítulo 5, fueron iguales para las capas en las heteroestructuras de ambas muestras, salvo para la capa superior de GaN-*cap*. Además, teniendo en cuenta que la composición buscada para la capa barrera para ambas muestras es $\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,6}\text{N}$, valor que se usó como composición nominal en el capítulo 5, se comprueba que el alto grado de optimización y control alcanzado en el proceso de crecimiento epitaxial de las aleaciones cuaternarias de InAlGaN.

- ***Densidades de carga eléctrica (2DEG).***

Respecto a la holografía en línea, por último, cabe destacar el hecho de que es sensible, especialmente, a los potenciales eléctricos producidos por densidades de carga, tales como los electrones^[Koc10i]. De hecho, se sabe que la fase $\phi_g(\vec{r})$ de la onda saliente tiene una componente debida a campos eléctricos débiles en el volumen del objeto bajo estudio^[Hyt11]. Dicha componente electrostática no se refleja en los mapas de deformación, ya que no se ve afectada por variaciones de los parámetros reticulares del cristal, pero, en el caso de existir densidades de carga eléctrica locales (como el 2DEG, en las heteroestructuras HEMT estudiadas), la fase $\phi_g(\vec{r})$ experimentará una alteración en el entorno de dicha carga.

En la Figura 6.17 se presenta la fase de la onda saliente, mostrada por primera vez en la Figura 6.14 (b), rotada, ampliada y con una escala de colores, para poder apreciar mejor los detalles de la fase en la zona de la epitaxia. En la parte superior de la capa activa de GaN, justo bajo la primera capa espaciadora de AlN, no existen campos magnéticos, ni deformaciones (ya que la red de la capa activa de GaN se considera relajada), ni otros campos eléctricos distintos al debido al 2DEG, que justifiquen una variación en la fase de la onda saliente. De

este modo, se concluyó que la alteración en la fase del haz de electrones incidentes, al atravesar la zona entre la capa activa de GaN y la capa espaciadora de AlN (banda azul en la imagen a color) sólo puede deberse a la presencia del 2DEG.

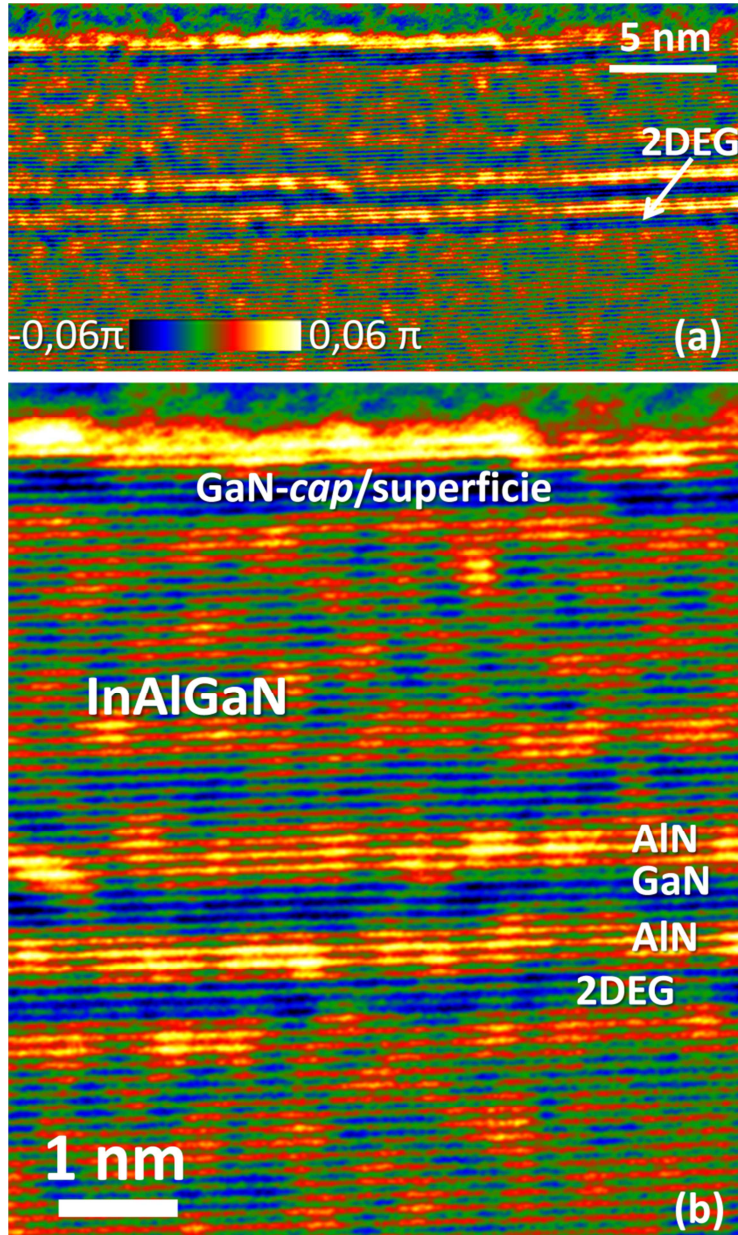


Figura 6.17. Fase de la onda reconstruida (a) y detalle de la misma imagen en el que se puede observar, a mayor aumento, la variación en la fase producida por el 2DEG (b). La escala de colores, que se refiere a la intensidad de la imagen, está dada en unidades de radianes, como corresponde a una fase.

Aunque la holografía fuera de eje se ha usado con anterioridad para cuantificar densidades de carga correspondientes al 2DEG de estructuras HEMT de InAlN crecidas sobre GaN^[Zho09], fue haciendo uso de condiciones de campo oscuro, y por tanto, de bajo aumento, pero no existen, a conocimiento del autor de la presente tesis, publicaciones en la literatura en las que se consiga la imagen de una capa de 2DEG en una heteroestructura semiconductor.

VI.4. Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de valencia (VEELS). Energías de banda prohibida.

Una de las consecuencias de crecer capas tensadas (lo que implica que se desarrolle en estas una deformación respecto a su constante relajada de red) de semiconductores con estructura wurtzita es que se puede producir un pequeño desplazamiento en el valor del *bandgap* de dichas capas, respecto al que tendrían al estar relajadas^[Chu96]. Mientras que en los dispositivos HEMT esto no es un fenómeno determinante, aunque sí influyente, en su diseño (otros parámetros, como la densidad de carga o movilidad del 2DEG, priman sobre el comportamiento electrónico del dispositivo), en el caso de emplear heteroestructuras similares para configurar dispositivos para la optoelectrónica, el conocimiento preciso del *bandgap*, que determina las propiedades ópticas del semiconductor, es fundamental. En este apartado se comparan los valores calculados, a partir de su composición, para el *bandgap* de las capas barrera III-N en las muestras M3, M6, M8, M9 y M12, con aquellos determinados mediante la técnica de VEELS.

Se ha propuesto y comprobado empíricamente que el valor de *bandgap* para una red cristalina relajada (E_g^0) depende de la composición de una forma no lineal, para aleaciones semiconductoras^[Wan07,Ili08,Sak11]. De este modo, para aleaciones ternarias de (In,Al,Ga)N, y cuaternarias de $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N}$, dicha energía se puede calcular mediante la ecuación 6.9.

$$E_g^{\text{InAlGa}} = xE_g^{\text{InN}} + yE_g^{\text{AlN}} + zE_g^{\text{Ga}} - x(1-x)b^{\text{AlGa}} - y(1-y)b^{\text{InGa}} - xyb_{xy} \quad \text{Ec.6.9}$$

donde se cumple que $x + y + z = 1$, $b_{xy} = b^{\text{InAlN}} - b^{\text{AlGaIn}} - b^{\text{InGaIn}}$, y los parámetros de *bowing* toman los valores: $b^{\text{InAlN}} = \frac{6,43}{1 + 1,21x^2}$ [Sak10], $b^{\text{AlGaIn}} = 0,9$ [Gol07], y $b^{\text{InGaIn}} = 1,72$ [Sak12].

Otros autores proponen el uso de términos no lineales de mayor orden [Gor11], de modo que la energía asociada al *bandgap* y los parámetros de *bowing* se calculen de acuerdo a las ecuaciones 6.10 y 6.11, respectivamente. Los valores propuestos, por estos mismos autores, para los parámetros de *bowing* son: $\alpha = 6,9$, $\beta = -8,0$ y $\gamma = 3,0$, para la aleación ternaria $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$; $\alpha = 1,74$, $\beta = -0,68$ y $\gamma = 0$, para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; y $\alpha = 0,75$, $\beta = -0,07$ y $\gamma = 0$, para el $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$.

$$E_g^{\text{InAlGaIn}} = xE_g^{\text{InN}} + yE_g^{\text{AlN}} + zE_g^{\text{GaIn}} - (1-z)xyb_{\text{InAlN}} - (1-x)yzb_{\text{AlGaIn}} - (1-y)xzb_{\text{InGaIn}} \quad \text{Ec. 6.10}$$

$$b(x) = \alpha + \beta x + \gamma x^2 \quad \text{Ec. 6.11}$$

En la Tabla 6.1 se recogen, para cada una de las muestras estudiadas por VEELS, la composición de la capa barrera, medida experimentalmente mediante EDX, tal y como se presentó en los capítulos 4 y 5; y el *bandgap* (E_g^0) correspondiente a cada capa barrera, calculado mediante (i) la ecuación 6.9 y los parámetros de *bowing* propuestos por Sakalauskas et al. [Sak11]; y (ii) mediante las ecuaciones 6.9 y 6.11, y los parámetros de *bowing* propuestos por Gorczyca et al. [Gor11]. Los valores de *bandgap* usados para los compuestos binarios son: InN (0,68 eV [Sch09]), AlN (6,21 eV [Gol07]) y GaN (3,45 eV [Gol07]).

Tabla 6.1. *Bandgap* calculado para cada composición para capas de (In,Al,Ga)N relajado y deformado.

Muestra	Composición (EDX)	$E_g^{0-\text{Sak}}$ (eV)	$E_g^{0-\text{Gor}}$ (eV)
M3	$\text{In}_{0,18}\text{Al}_{0,82}\text{N}$	$4,300 \pm 0,021$	$4,393 \pm 0,011$
M6	$\text{In}_{0,10}\text{Al}_{0,67}\text{Ga}_{0,23}\text{N}$	$4,28 \pm 0,07$	$3,92 \pm 0,06$
M8	$\text{In}_{0,05}\text{Al}_{0,39}\text{Ga}_{0,56}\text{N}$	$3,87 \pm 0,05$	$3,53 \pm 0,04$
M9	$\text{In}_{0,07}\text{Al}_{0,37}\text{Ga}_{0,56}\text{N}$	$3,72 \pm 0,03$	$3,397 \pm 0,023$
M12	$\text{Al}_{0,42}\text{Ga}_{0,58}\text{N}$	$4,19 \pm 0,04$	$3,81 \pm 0,03$

Es una práctica común usar técnicas ópticas, sobre todo fotoluminiscencia, para determinar la energía de banda prohibida de los semiconductores, ya que son capaces de alcanzar una alta resolución en energía (~ 10 meV) [Bao07,Gok07,Ues13], aunque, por otro

lado, la resolución espacial de estas técnicas ($\sim 20 \text{ nm}$)^[Gui13], no es suficiente para estudiar capas finas semiconductoras, dado el grado de miniaturización alcanzado hoy en día. Por ello, la espectrometría de pérdida de energía de los electrones de valencia (VEELS) resulta una buena alternativa para la medida experimental de estos valores de *bandgap* para capas de materiales semiconductores directos (como es el caso de los nitruros hexagonales del grupo III) e indirectos^[Gu07], estén o no sujetas a deformaciones.

Para la obtención de espectros VEELS, se usó el modo TEM filtrado en energía (*Energy-Filtered TEM*, EFTEM)*. Para ello, se aplicó el mismo filtro de energía que en el caso de holografía en eje (0,09 eV), lo que permitió una resolución máxima en energía de 0,16 eV. Los espectros se obtuvieron con tiempos de adquisición de entre 1 y 30 s, con una dispersión en energía de 0,00704 eV/canal, y 2077 canales, esto es, los espectros abarcan aproximadamente, 15 eV. En modo EFTEM, se registraron los perfiles EELS para las intercaras epicapas/capa activa (GaN), en los que el eje vertical representa la distancia desde la superficie, y el horizontal la energía perdida por los electrones, esto es, cada línea horizontal del perfil contiene la información de un espectro EELS. Para cada zona estudiada, se adquirieron una serie de perfiles EELS, desplazados, sucesivamente, un intervalo de energía de 1 eV entre cada uno. De esta forma, desplazando el pico de Zero-Loss entre -2 y 5 eV (ΔE_{offset}), y al esperarse que los valores aproximados del *bandgap* de las capas estén comprendidos entre 4 y 5 eV, como se observa en la Tabla 6.1, es seguro que se registra la información acerca de la estructura óptica de las capas de InAlN, AlGaN e InAlGaN.

En la Figura 6.18, se presenta, a modo de ejemplo, una de las zonas estudiadas, Figura 6.18 (a) y los perfiles de EELS representativos de la serie tomada en esa zona (ΔE_{offset} (eV)= -2, -1, 0, 3 y 5) obtenidos para la muestra M6, Figura 6.18 (b)-(d). Nótese que para valores ΔE_{offset} entre -2 y 0 eV, se obtiene el pico Zero-Loss, que contiene información del espesor de la zona estudiada, aunque, en este caso, se usa sólo para hacer las correcciones correspondientes en las medidas de EELS.

En la Figura 6.19 (en la que, para facilitar su comprensión, se ha usado una escala de colores para diferenciar mejor los distintos

* El proceso de adquisición espectral se realizó automáticamente gracias al script "*EELS Acquisition*", englobado en el *plugin* FRWR.

valores de intensidad en la imagen) se muestra un perfil de EELS, en el que se puede apreciar las distintas zonas de los espectros adquiridos, especialmente la zona que aporta información acerca del *bandgap*, entre los 3 y 5 eV en el caso de este estudio, quedando la mayor parte del pico de pérdida nula de energía fuera de este mapa.

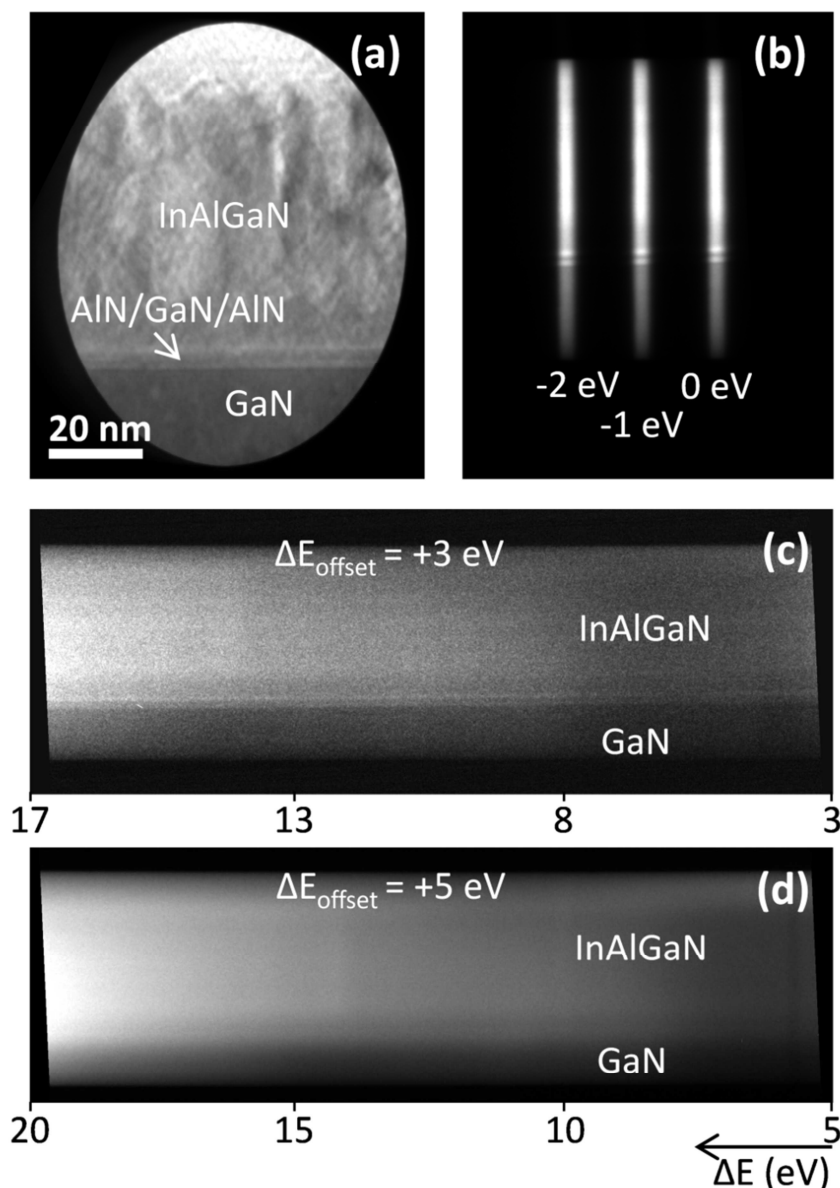


Figura 6.18. Zona donde se recopilan los perfiles de EELS para la muestra M6 (a). Perfiles de EELS para dicha zona y sus distintos valores de ΔE_{offset} (b)-(d).

Una vez obtenida la serie de perfiles de pérdida de energía, se extrae el espectro EELS, en la región de interés, esto es, la capa

barrera, a partir de aquel perfil que contenga la zona más próxima al pico de Zero-Loss. Para extraer la señal de fondo (*background*), en este trabajo, se ha usado: (i) la función Power-Law, tal y como se incorpora en las herramientas del software *Digital Micrograph* para ajustar la forma de la señal debida a este ruido de fondo o *background*, y (ii) el espectro de EELS en la capa de GaN bajo las capas epitaxiales, usando como referencia el valor de *bandgap* conocido para el GaN relajado^[Gol07].

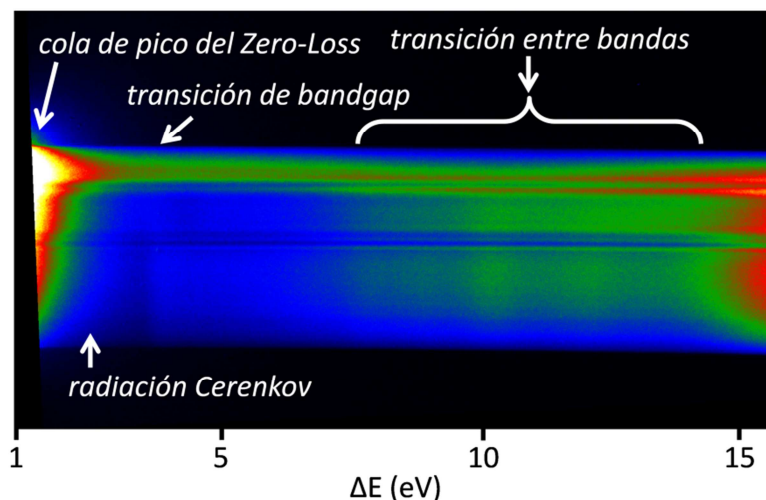


Figura 6.19. Perfil de EELS para la heteroestructura InAlGaN/AlN/GaN/AlN/GaN de la muestra M12.

De este modo, se deducen experimentalmente los valores de *bandgap* de las capas barrera de (In,Al,Ga)N, para cada muestra, como el valor para el que la energía (en la zona de valencia del espectro EELS, esto es, la zona más cercana al pico Zero-Loss) empieza a incrementarse (*onset* de energía)^[Bro00,Gu07,Gu09]. En la Figura 6.20 se muestran los espectros EELS (el eje de abscisas recoge la pérdida de energía (eV), y el de ordenadas, la intensidad, en unidades arbitrarias), en los que las líneas rojas indican el *background* sustraído, para las capas de AlGa_{0.5}N, InAlN e InAlGa_{0.5}N de las muestras estudiadas, y las líneas verdes indican la señal debida a los electrones que han perdido energía al atravesar la capa barrera de la muestra, que se obtiene tras sustraer la intensidad debida a la cola del pico del Zero-Loss, o *background*.

En la Tabla 6.2 se recogen las deformaciones de las capas barrera en las muestras estudiadas, tal y como se presentan en la Tabla 5.6 del capítulo 5, y los valores experimentales de *bandgap* (E_g^{VEELS})

determinados de este modo para las capas de (In,Al,Ga)N. Se incluyen, para su comparación, los valores calculados anteriormente para capas relajadas de la misma composición, E_g^0 , presentados también en la Tabla 6.1.

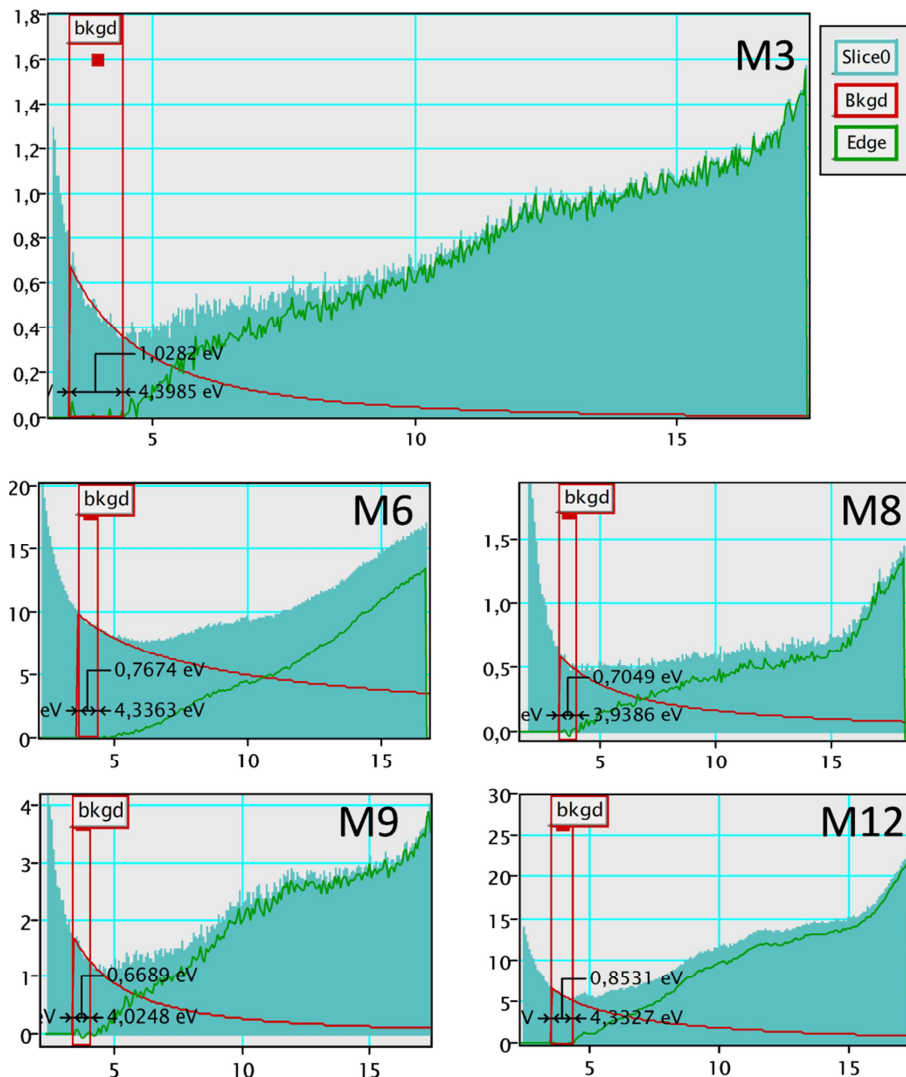


Figura 6.20. Espectros de EELS para las capas barrera de (In,Al,Ga)N en las distintas muestras. Se indica el valor de *bandgap*, dado por el *onset* de energía para la señal (línea verde).

En la Figura 6.21, se representan los valores de *bandgap* en función de la deformación, respecto al parámetro a , Figura 6.21 (a), y al parámetro c Figura 6.21 (b), a la que está sometida la capa barrera en cada muestra. Así, se pueden comparar gráficamente los valores

calculados E_g^0 y experimentales E_g^{VEELS} , tal y como se muestran en la Tabla 6.2, y comprobar, de este modo, la bondad de la expresión semiempírica en las ecuaciones 6.9 y 6.10, y los parámetros de *bowing* propuestos por Sakalauskas et al.^[Sak11] y por Gorczyca et al.^[Gor11], para predecir el valor de *bandgap* suponiendo estructuras libres de deformación.

Tabla 6.2. Valores experimentales de *bandgap* obtenidos por VEELS para las distintas capas barrera de las muestras estudiadas.

Muestra	ε_a (%)	ε_c (%)	E_g^{VEELS} $\pm 0,16(\text{eV})$	$E_g^{0-Sak}(\text{eV})$	$E_g^{0-Gor}(\text{eV})$
M3	0,0065	-0,0146	4,40	$4,300 \pm 0,021$	$4,393 \pm 0,011$
M6	0,356	-0,107	4,34	$4,28 \pm 0,07$	$3,92 \pm 0,06$
M8	0,775	-0,013	3,94	$3,87 \pm 0,05$	$3,53 \pm 0,04$
M9	0,44	-0,06	4,02	$3,72 \pm 0,03$	$3,397 \pm 0,023$
M12	0,811	-0,428	4,33	$4,19 \pm 0,04$	$3,81 \pm 0,03$

Las gráficas en la Figura 6.21 indican un buen ajuste, dentro del error, de los valores de energía de *bandgap* medidos experimentalmente mediante espectroscopía VEELS y aquellos calculados a partir de los parámetros de *bowing*, para capas relajadas de InAlGa_N, planteados por Sakalauskas. Esta concordancia no se presenta, sin embargo, con los valores que se obtienen al hacer uso de los parámetros de *bowing* planteados por Gorczyca para las mismas composiciones de la capa barrera.

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que salvo en el caso de la muestra M3, la estructura cristalina de las capas barrera estudiadas en la presente sección no se encuentran relajadas. Hasta el momento, el efecto que tiene la deformación sobre el parámetro de *bandgap* de capas semiconductoras III-N ha sido poco estudiado. Modelos teóricos^[Aki04] predicen un aumento en el valor de la energía de *bandgap* al producirse una deformación tanto biaxial como hidrostática*. Por otra parte, resultados experimentales, muestran que, para una composición determinada, el valor del *bandgap* aumenta con la deformación de la capa semiconductor; este hecho se comprueba en capas de nitruros duros^[Li03,Lee06], capas de nitruros

* En el caso de crecimientos epitaxiales de alta calidad para capas semiconductoras III-N, la deformación producida es prácticamente sólo biaxial.

diluidos^[Ues99], e, incluso, para diferentes nanoestructuras en materiales tales como el In(Ga)As^[Gra03], o el ZnO^[Wei12].

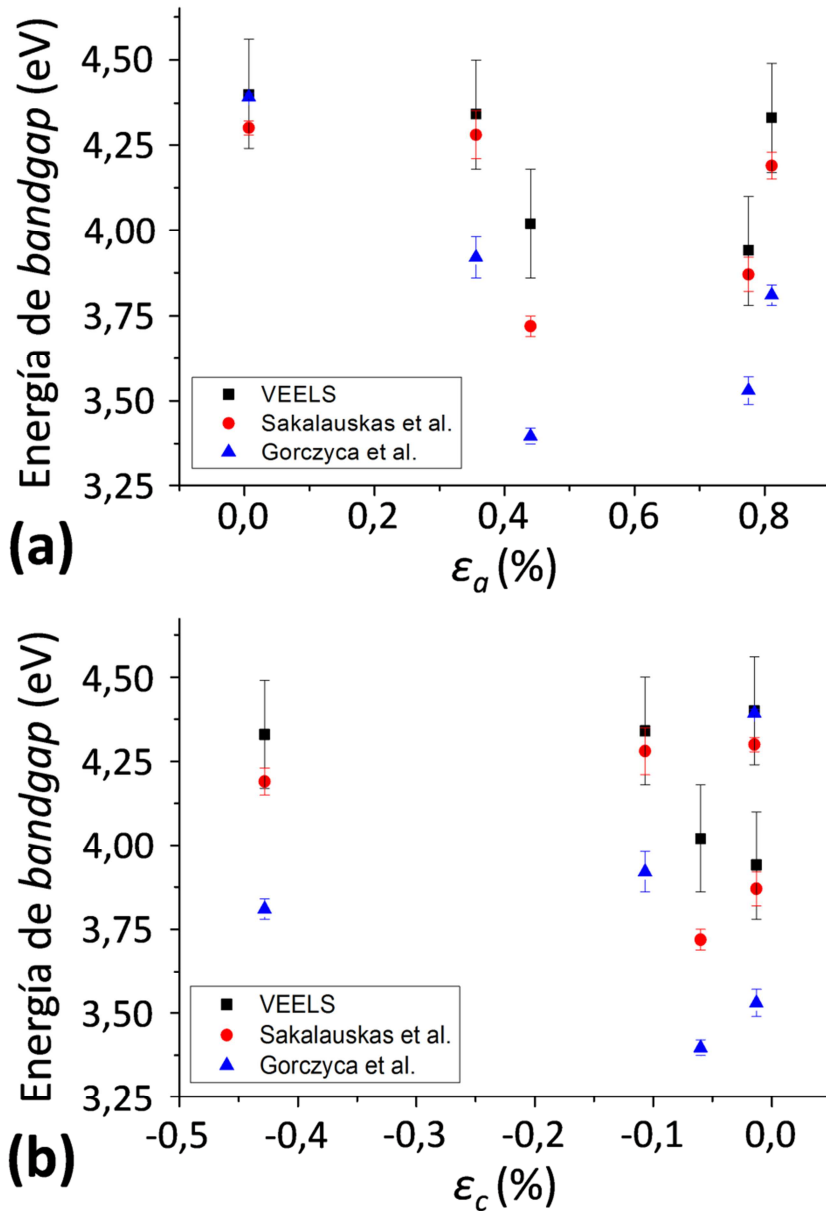


Figura 6.21. Comparación de valores experimentales de *bandgap* con predicciones basadas en valores composicionales.

En las gráficas de la Figura 6.21, se observa que las capas de aleaciones (In,Al,Ga)N presentan un mayor valor de energía de *bandgap* respecto del que les correspondería estando libre de

deformaciones, de acuerdo con los cálculos previos para E_g^0 explicados. Por otra parte, los datos para los valores de *bandgap* medidos de forma experimental muestran que, en las heteroestructuras estudiadas, no existe una relación sencilla entre los estados de deformación de la capa III-N y el aumento observado para la energía de *bandgap*.

VI.5. Bibliografía.

- [Aki04] Ö. Akinci, H. H. Gürel, H. Ünlü, Superlatt. Microstruct., 36, 685 (2004).
- [Bao07] Z. H. Bao, W. P. Jing, X. D. Luo, P. H. Tan, Acta Phys. Sin., 56, 4213 (2007).
- [Bha06] S. Bhattacharyya, C. T. Koch, M. Rühle, Ultramicrosc., 106, 225 (2006).
- [Bro00] G. Brockt, H. Lakner, Micron, 31, 435 (2000).
- [Bux76] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds, G. M. Rackham, Phil. Trans. R. Soc. A, 281, 171 (1976).
- [Chu96] S. L. Chuang, C. S. Chang, Phys. Rev. B, 54, 2491 (1996).
- [Cow92] J. M. Cowley, Ultramicrosc., 41, 335 (1992).
- [DeV66] J. B. DeVelis, G. B. Parrent, B. J. Thompson, J. Opt. Soc. Am., 56, 423 (1966).
- [Gab49] D. Gabor, Proc. R. Soc. A, 197, 454 (1949).
- [Gok07] K. Goksen, M. Gasanly, J. Phys.: Condens. Matter, 19, 456221 (2007).
- [Gol07] R. Goldhahn, C. Buchheim, P. Schley, A. T. Winzer, H. Wenzel, "Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation", Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Alemania (2007).
- [Gor11] I. Gorczyca, T. Suski, N. E. Christensen, A. Svane, Appl. Phys. Lett., 98, 241905 (2011).
- [Gra03] D. Granados, J. M. García, Appl. Phys. Lett., 82, 2401 (2003).
- [Gu07] L. Gu, V. Srot, W. Sigle, C. T. Koch, P. van Aken, F. Scholz, S. B. Thapa, C. Kirchner, M. Jetter, M. Rühle, Phys. Rev. B, 75, 195214 (2007).
- [Gu09] L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, J. Nelayah, V. Srot, P. vanAken, Ultramicrosc., 109, 1164 (2009).
- [Gui13] R. Guillaumet, N. Lagay, C. Mocuta, P. Y. Lagrée, G. Carbone, J. Décobert, J. Cryst. Growth, 370, 128 (2013).

- [Hai52] M. E. Haine, T. Mulvey, J. Opt. Soc. Am., 42, 763 (1952).
- [Hai98] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban, Ultramicrosc., 75, 53 (1998).
- [Hyt08] M. Hýtch, F. Houdellier, F. Hüe, E. Snoeck, Nature, 453, 1086 (2008).
- [Hyt11] M. Hýtch, F. Houdellier, F. Hüe, E. Snoeck, Ultramicrosc., 111, 1328 (2011).
- [Hyt97] M. Hýtch, Microsc. Microanal., 8, 41 (1997).
- [Hyt98] M. Hýtch, E. Snoeck, R. Kilaas, Ultramicrosc., 74, 131 (1998).
- [Ili08] E. Iliopoulos, A. Adikimenakis, Giesen, M. Heuken, A. Georgakilas, Appl. Phys. Lett., 92, 191907 (2008).
- [Ish80] K. Ishizuka, Ultramicrosc., 5, 55 (1980).
- [Koc06] C. T. Koch, W. Sigle, R. Höschen, M. Rühle, E. Essers, G. Benner, M. Matijevic, Microsc. Microanal., 12, 506 (2006).
- [Koc08] C. T. Koch, Ultramicrosc., 108, 141 (2008).
- [Koc10i] C. T. Koch, A. Lubk, Ultramicrosc., 110, 460 (2010).
- [Koc10ii] C. T. Koch, V. B. Özdöl, P. A. vanAken, Appl. Phys. Lett., 96, 091901 (2010).
- [Kra90] A. Krawitz, T. M. Holden, MRS Bull., 15, 57 (1990).
- [Lat10] T. Latychevkaia, P. Formanek, C. T. Koch, A. Lubk, Ultramicrosc., 110, 472 (2010).
- [Lee06] K. J. Lee, T. S. Oh, T. K. Kim, G. M. Yang, K. Y. Lim, Phys. Stat. Sol. C, 3, 1412 (2006).
- [Leh02] M. Lehmann, H. Lichte, Microsc. Microanal., 8, 447 (2002).
- [Lei63] E. N. Leith, J. Upatnieks, J. Opt. Soc. Am., 53, 1377 (1963).
- [Li03] S. X. Li, J. Wu, E. E. Haller, W. Walukewicz, W. Shan, H. Lu, W. J. Schaff, Appl. Phys. Lett., 83, 4963 (2003).
- [Lic08] H. Lichte, M. Lehmann, Rep. Prog. Phys., 71, 016102 (2008).
- [Mal88] T. Malis, S. C. Cheng, R. F. Egerton, J. Electr. Microsc. Techn., 8, 193 (1988).
- [Man10] J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, Acta Mater., 58, 4120 (2010).
- [Man11] J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, Cryst. Growth Des., 11, 2588 (2011).
- [McC07] M. McCartney, D. J. Smith, Annu. Rev. Mater. Res., 37, 729 (2007).

- [Mitt08] E. J. Mittemeijer, U. Welzel, Z. Kristallogr., 223, 552 (2008).
- [Mol68] G. Möllenstedt, H. Wahl, Naturwissenschaften, 55, 340 (1968).
- [Nye57] J. F. Nye, "Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensor and Matrices", Ed. Oxford Science Publications, Reino Unido (1957).
- [Ozd10] V. B. Özdoğru, C. T. Koch, P. A. vanAken, J. Appl. Phys., 108, 056103 (2010).
- [Sak10] E. Sakalauskas, H. Behmenburg, C. Hums, P. Schley, G. Rossbach, C. Giesen, M. Heuken, H. Kalisch, R. H. Jansen, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Krost, R. Goldhahn, J. Phys. D: Appl. Phys., 43, 365102 (2010).
- [Sak11] E. Sakalauskas, B. Reuters, L. Rahimzadeh-Khoshroo, H. Kalisch, M. Heuken, A. Vescan, M. Röppischer, C. Cobet, G. Gobsch, R. Goldhahn, J. Appl. Phys., 110, 013102 (2011).
- [Sak12] E. Sakalauskas, Ö. Tuna, A. Kraus, H. Bremers, U. Rossow, C. Giesen, M. Heuken, A. Hangleiter, G. Gobsch, R. Goldhahn, Phys. Stat. Sol. B-Basic Sol. Stat. Phys., 249, 485 (2012).
- [Sch09] P. Schley, R. Goldhahn, G. Gobsch, M. Feneberg, K. Thonke, X. Wang, A. Yoshikawa, Phys. Stat. Sol. B, 246, 1177 (2009).
- [Son13] K. Song, G. Y. Shin, J. K. Kym, S. H. Oh, C. T. Koch, Ultramicrosc., 127, 119 (2013).
- [Tea83] M. R. Teague, J. Opt. Soc. Am., 73, 1434 (1983).
- [Ues99] K. Uesugi, N. Morooka, I. Suemune, J. Cryst. Growth, 201, 355 (1999).
- [Ues13] K. Uesugi, S. Kuboya, S. Sanorpim, K. Onabe, J. Cryst. Growth, 370, 46 (2013).
- [Usa05] K. Usada, Y. Numata, T. Irisawa, N. Hirashita, S. Takegi, Mater. Sci. Eng. B, 124-125, 143 (2005).
- [Wah75] H. Wahl "Bildebenenholographie mit Elektronen" Tesis doctoral. Universidad de Tübingen (1975).
- [Wan07] F. Wang, S. S. Li, J. B. Xia, H. X. Jiang, J. Y. Lin, J. Li, S. H. Wei, Appl. Phys. Lett., 91, 061125 (2007).
- [Wei12] B. Wei, K. Zheng, Y. Ji, Y. Zhang, Z. Zhang, X. Han, Nanolett., 12, 4595 (2012).
- [Wol99] I. De Wolf, J. Raman Spectrosc., 30, 877 (1999).
- [Zha06] P. Zhang, A. A. Istratov, E. R. Weber, C. Kisielowski, H. F. He, C. Nelson, J. C. H. Spence, Appl. Phys. Lett., 89, 161907 (2006).

- [Zha07] W. Zhao, G. Duscher, G. Rozgonyi, M. A. Zikry, S. Chopra, M. C. Ozturk, Appl. Phys. Lett., 90, 191907 (2007).
- [Zho09] L. Zhou, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. R. McCartney, A. Mouti, M. Gonschorek, E. Feltin, J. F. Carlin, N. Grandjean, Appl. Phys. Lett., 94, 121909 (2009).

Capítulo VII

Caracterización de densidades de dislocaciones en GaN hexagonal crecido sobre Si(111)/AlN para HEMTs basados en GaN.

VII.1. Crecimiento de GaN sobre distintos sustratos.

VII.2. Crecimiento por MBE de heteroestructuras basadas en GaN sobre Si y SiC. Control de la deformación y reducción de las dislocaciones de propagación. Muestras M13 a M16.

VII.3. Caracterización estructural mediante técnicas basadas en rayos X.

VII.4. Metodología para la determinación de densidades de dislocaciones de propagación en capas de nitruros hexagonales.

VII.5. Densidades y aniquilación de dislocaciones de propagación en epitaxias de GaN crecido por MBE sobre Si y SiC.

VII.6. Propiedades electrónicas clave en los HEMTs basados en GaN con capa barrera de AlGaIn sobre Si. Comparación con sustrato de SiC. Muestras M13 a M16.

VII.7. Bibliografía.

En este capítulo, se estudia el comportamiento, respecto a la presencia de dislocaciones de propagación, de distintas heteroestructuras de GaN-HEMT, con barrera de AlGaIn, sobre un sustrato de Si (111), en las muestras M13, M14 y M15. Los resultados, además, se compararán con los mismos en una heteroestructura similar, pero crecida sobre un sustrato de 4H-SiC (0001), correspondiente a la muestra M16. Este estudio permitió a los fabricantes (científicos y tecnólogos del Instituto Fraunhofer IAF de Friburgo, en colaboración con la empresa INFINEON) comprobar la eficacia de distintos procesos de crecimiento epitaxial de GaN sobre Si (111), para así poder decidir acerca de la estructura más adecuada para la fabricación de dispositivos GaN-HEMT sobre este tipo de sustrato. Por otro lado, desde el punto de vista de la caracterización, en este capítulo se presenta uno de los estudios más completos, mediante técnicas basadas en haces de electrones, de densidades de dislocaciones de propagación^[Mán12]. El método se apoya en el análisis sinérgico de preparaciones XTEM y PVTEM para las mismas muestras, y en la selección de reflexiones convencionales y particulares para conseguir condiciones de contraste de difracción idóneas de estructuras hexagonales III-N.

VII.1. Crecimiento de GaN sobre distintos sustratos.

El α -Al₂O₃ (0001) o zafiro es, sin duda alguna, el sustrato más extensamente utilizado, desde la demostración de los primeros LEDs de tipo “candela”^[Nak97], para el crecimiento de estructuras semiconductoras basadas en nitruros del grupo III. No obstante, el uso de otros materiales como sustrato ofrece, en algunos casos, mejores resultados^[Lim10,For10]. Esto se puede explicar en relación al desajuste, entre el sustrato y la epicapa crecida sobre éste, de dos tipos de magnitudes: (i) el parámetro de red, y (ii) el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica. Un desajuste en estas magnitudes promueve la generación de defectos extensos en las epicapas, e, incluso, graves problemas debido a la formación de altas curvaturas en la oblea que se emplea como sustrato para el circuito integrado. Además, uno de los principales problemas en dispositivos de alta potencia, entre los que se incluyen los HEMTs, es el calentamiento por efecto Joule debido a la corriente electrónica^[Sai11]. Por tanto, el mayor

o menor desajuste de las propiedades térmicas de las capas amortiguadoras y activas, respecto a aquellas del material usado como sustrato, es un factor clave en los dispositivos HEMTs, ya que la densidad de potencia, que produce un aumento de la temperatura del dispositivo durante su funcionamiento, se disipa, precisamente, a través del sustrato^[Ric11]. Como se explica en mayor detalle en apartados subsiguientes, los desajustes térmicos entre las capas de la heteroestructura que configura el dispositivo HEMT y el sustrato del mismo también originan tensiones durante el enfriamiento de la oblea tras su fabricación, e, incluso, en el calentamiento y enfriamiento del dispositivo que se produce cuando este se pone en funcionamiento y se desactiva, respectivamente, lo que puede llegar a causar defectos y fallos críticos en la estructura del dispositivo.

En la Tabla 7.1, elaborada en parte a partir de un trabajo más extenso de Lahrèche y colaboradores^[Lah00], en el que se incluyen otros sustratos, como γ -LiAlO₂ (001), MgAl₂O₄ (0001), etc., se recogen diferentes sustratos, y sus propiedades más relevantes respecto a este estudio, empleados para el crecimiento de GaN hexagonal. Gracias a sus propiedades físicas, más cercanas a las del GaN, los sustratos de 4H-SiC (0001) permiten que se consigan las mejores respuestas electrónicas en transistores de potencia^[Ste07], ya que presenta un bajo desajuste reticular respecto al GaN de ~3,5% y una conductividad térmica similar (380 W/mK). En esta comparación, los nitruros de galio y de aluminio son los únicos materiales que superan al SiC como sustrato, pero aún no se ha conseguido fabricar obleas comerciales monocristalinas de estos nitruros. El zafiro, un sustrato bastante asequible, por el contrario, ofrece un alto desajuste reticular con respecto al GaN, y aunque sus desajustes térmicos no son tan elevados, es un material que, como sustrato, tiene un pobre comportamiento como disipador de calor, con una conductividad térmica cerca de 6 veces inferior a la del SiC, siendo ésta la razón por la que se pueden producir algunos malfuncionamientos en HEMTs sobre zafiro, como el hecho de que la corriente en el terminal drenador no se reduzca al incrementarse el voltaje entre la fuente y el drenador^[Luo08]. A pesar de estas razones, el alto coste económico de la producción de cristales de SiC es un gran obstáculo para su uso en un contexto industrial o comercial.

Por lo tanto, el uso de Si (111) como sustrato del GaN representa una opción muy atractiva; ya que resuelve en parte el problema de la

disipación de potencia (tiene una conductividad térmica de 156 W/mK, más alta que la del zafiro). Y, lo que es más importante, se dispone en el mercado de obleas monocristalina con las mayores superficies, de alta calidad cristalina y relativamente baratas, cuya tecnología para la microelectrónica integrada está ampliamente establecida. Estas ventajas compensan el hecho de obtener resultados electrónicos posiblemente inferiores a los que se conseguirían usando el SiC, por lo que la integración del GaN sobre Si es, hoy en día, la elección más razonable para propósitos industriales y comerciales.

Tabla 7.1. Principales sustratos de interés para el crecimiento epitaxial del GaN y sus propiedades más destacables^[Lah00]. Se indican, con un asterisco, aquellos sustratos no disponibles en grandes volúmenes.

Substrato	Constante de red basal, a (Å)	Coefficiente de expansión térmica, α (10^{-6}K^{-1})	Desajuste reticular de GaN respecto al sustrato (%)	$\alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Substr.}}$ (10^{-6}K^{-1})
w-GaN* (0001)	3,18840	5,59	0	0
α -Al ₂ O ₃ (0001)	4,7589	7,5	-16,0	-1,91
4H-SiC (0001)	3,080	4,2	3,5	1,39
Si (111)	5,430	2,59	-16,9	3,00
w-ZnO* (0001)	3,252	2,9	-1,9	2,69
w-AlN* (0001)	3,11197	4,2	2,4	1,39

Por otro lado, el desajuste reticular entre el sustrato y el nitruro semiconductor (~17% en el caso de un sistema Si (111)/GaN), como se comentó en el capítulo 1, produce defectos en la epicapa que se generan para relajar la tensión estructural. En el GaN y otros nitruros del grupo III, estas imperfecciones son muy variadas, siendo las más habituales: fallos de apilamiento, dominios de inversión, y dislocaciones, bien de desajuste o bien de propagación (*threading dislocation*, TD)^[Wu96], siendo este último defecto el más común de todos^[Spe99,Rut01,Pan12]. Además, se sabe que las TDs en estos semiconductores funcionan como guías de corriente^[Koz98], lo que puede suponer pérdidas en la corriente a través del canal del transistor; y también pueden actuar como centros de recombinación

no radiativa^[Ros97,Pau06], limitando la eficiencia y el tiempo de vida medio del dispositivo electrónico, e incluso en el caso de dispositivos optoelectrónicos, aunque para láseres y LEDs de III-N hasta una cierta cantidad relativamente alta de TDs no genera efectos negativos tan críticos como los que producen en los dispositivos análogos basados en semiconductores de la familia III-As^[Spe99]. Estas dislocaciones a veces son también el origen de otros defectos que deterioran la superficie del dispositivo, tales como pozos superficiales de forma piramidal^[Sas07]. En este sentido, el estudio del comportamiento de las TDs, al igual que su cuantificación y los métodos de disminución de su densidad, constituyen temas fundamentales en el campo de la ingeniería de heteroestructuras III-N.

Por tanto, un cierto nivel de desajuste reticular es, considerando los sustratos de los que se disponen en la actualidad, inevitable en el GaN con respecto al sustrato, lo que supone que se precise de una reducción de la densidad de dislocaciones. Los esfuerzos en esta dirección se han enfocado en (i) investigar modificaciones de parámetros y/o pasos en el proceso heteroepitaxial, y (ii) usar capas amortiguadoras adicionales para propiciar la disminución de la cantidad o la recombinación de estos defectos. Para sistemas GaN/AlGaN, un método para reducir la densidad de TDs consiste en incrementar el espesor de la capa amortiguadora de GaN^[Ish00] (lo que, por otra parte, es válido también en la mayoría de los sistemas^[Tan07]), pero generalmente se obtienen mejores resultados usando capas de AlN crecidas a baja temperatura, superredes (*superlattices*, SL) AlN/GaN^[Pan11], capas de AlGaN de composición variable a lo largo de la dirección de crecimiento^[Wen07,Xia11], u otros conceptos, tales como usar capas de CrN^[Liu12], capas de Si con dopaje δ ^[Pan06], o incluso implantaciones de He^[Luy02].

VII.2. Crecimiento por MBE de heteroestructuras GaN-HEMT sobre Si y SiC. Control de la deformación y reducción de la cantidad de dislocaciones de propagación. Muestras M13 a M16.

Aunque la epitaxia de haces moleculares no es la técnica más empleada para la producción masiva de HEMTs basados en GaN sobre

substratos de SiC, en las que el GaN suele crearse mediante MOVPE, su aplicación conlleva grandes avances en la fabricación de dispositivos que supongan la deposición de GaN sobre Si, ya que se consigue una heteroestructura integrada sin curvaturas^[Cor08]. De hecho, la técnica de PAMBE ya ha demostrado ser viable, con resultados de excelente uniformidad y reproducibilidad, para la producción de dispositivos GaN-HEMT con capa barrera de AlGaIn sobre substratos de 4" de SiC^[Aid10]. Una diferencia fundamental entre las técnicas de MOVPE y de MBE, en el proceso de crecimiento de heteroestructuras basadas en el GaN sobre Si (111), reside en el hecho de que la temperatura de crecimiento es considerablemente menor en esta última técnica: en el caso de la PAMBE, dicha temperatura está en torno a 700°C, mientras que para la MOVPE es necesario llegar a 1000-1100°C. Esto significa que las tensiones que se generan durante el enfriamiento de la heteroestructura desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente (tensión térmica, *thermal stress*) será de aproximadamente el 0,2% para el caso de crecimiento MBE, mientras que, para el método de MOVPE, será de 0,3%. Esta tensión en el GaN (*tensile stress*), que tiende a deformar expansivamente* su parámetro reticular basal, debe compensarse de algún modo, o, de lo contrario, para capas de GaN con un espesor suficientemente alto (entre 1 y 7 μm ^[Dag00,Sem11,Sch11]), la curvatura de la oblea en la que se crece el material será suficiente para producir fracturas (*cracks*) y doblamientos de la superficie apreciables a niveles micro- y macroscópicos.

Para evitar esto, una de las soluciones adoptadas para el diseño del crecimiento de la heteroestructura consiste en crecer la capa amortiguadora de GaN con sus parámetros reticulares basales deformados compresivamente respecto a sus constantes relajadas de red. Esta deformación compensará la deformación expansiva térmica comentada, produciendo una oblea sin curvaturas, y, por tanto, sin defectos tan críticos como las macrogrietas que se pueden generar por una curvatura excesiva.

Dado que el Si (111) tiene una constante de red basal mayor que la del GaN (0001), este último tenderá a expandirse de forma natural para ajustar su red a la del silicio, por lo que nunca podría crearse de

* $\epsilon > 0$ denota deformaciones expansivas (*tensile strain*), mientras que $\epsilon < 0$ indica deformaciones compresivas (*compressive strain*).

forma que cumpla la condición necesaria, como se acaba de indicar, para compensar la deformación expansiva que se produce durante el enfriamiento de la oblea de GaN/Si. Por tanto, para conseguir que el GaN crezca con una deformación negativa, es habitual depositar, entre el sustrato de Si (111) y la capa amortiguadora de GaN, una capa de nucleación de AlN. Ya que el desajuste de la constante reticular basal del GaN con respecto a la del AlN es 2,4%, la deformación del GaN crecido sobre AlN será de tipo compresiva y podrá llegar hasta un valor máximo de $\varepsilon_a^{\max} = -2,4\%$, en el caso extremo de crecimiento pseudomórfico.

En general, los nitruros hexagonales depositados forman granos de alta calidad cristalina, pero cuanto mayor sea el desajuste reticular con respecto al sustrato, sus desorientaciones entre sí tenderán a ser ligeramente mayores en el plano (*twist*) y en la dirección perpendicular a este plano de crecimiento (*twin*), de acuerdo con el modelo de estructura mosaico (que se acepta para describir los procesos de crecimiento de capas con alta densidad de dislocaciones, caso del GaN y el AlN con subgranos o dominios que presentan entre sí bordes de grano de muy bajo ángulo)^[Met98]. Aunque, a partir de un cierto espesor de capa, los granos comienzan a coalescer^[Leb07], en los bordes de grano se forman TDs, relajando la deformación compresiva estructural, o, visto de otro modo, produciendo una deformación expansiva residual que, dependiendo del semiconductor III-N y del sustrato, puede llegar hasta el entorno del 1%^[Tan07]. Ya que la magnitud de esta deformación se desconoce *a priori*, es fundamental determinar, de forma fiable, las características y parámetros del proceso de crecimiento MBE con el que se pueda minimizar la presencia de TDs en el material. Este es, de hecho, el objetivo del presente capítulo: identificar de entre varios procesos de crecimiento de GaN en GaN-HEMTs, aquel que conlleve la generación de una menor cantidad de TDs en estas capas amortiguadoras.

En la Figura 7.1 se presenta un esquema de la estructura de capas de las muestras M13 a M15. Salvo el Si (111), toda la heteroestructura fue crecida mediante la técnica de MBE. En el caso de la muestra M15, se introdujo una SL, de 200 nm de espesor, compuesta por 10 periodos de AlN(2 nm)/GaN(18 nm) y dopada con carbono.

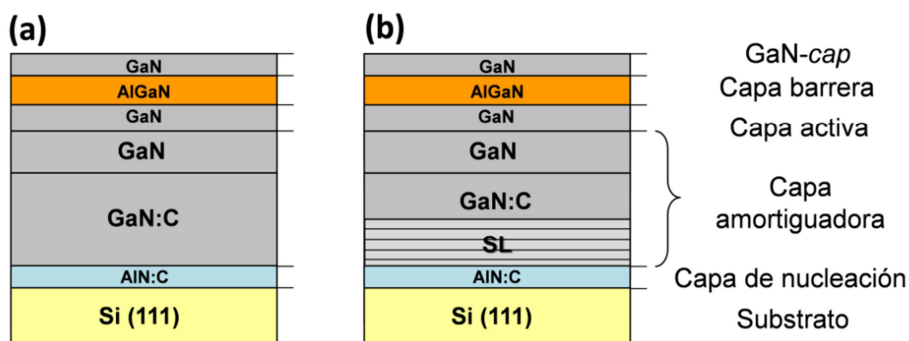


Figura 7.1. Esquemas de las estructuras de multi-capas de las muestras M13, M14 (a) y M15 (b). La heteroestructura de la muestra M16 es similar a las de las muestras M13 y M14, aunque presenta substrato de SiC.

En las tres muestras, las capas amortiguadoras de GaN y AlN fueron dopadas con carbono ($5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$) usando CBr_4 para compensar las impurezas donadoras que se encuentran de forma inherente en el GaN (*background doping*). Este gas se introduce en la cámara de MBE mediante una válvula de paso que al llegar a la superficie a alta temperatura del substrato se disocia, incorporándose el carbono de forma homogénea. La muestra M16 presenta una estructura similar a las correspondientes a las muestras M13 y M14, análoga a la recogida en la Figura 7.1 (a), salvo por el substrato, que es 4H-SiC (0001), y por el hecho de no estar dopada con carbono en las capas amortiguadoras de AlN y GaN. En la Tabla 7.2, se presentan los espesores y las composiciones de cada una de las heteroestructuras.

Tabla 7.2. Características de las capas de las muestras M13 a M16. Los espesores están dados en unidades de nanómetros.

Capa	Muestra			
	M13	M14	M15	M16
Substrato	Si (111)	Si (111)	Si (111)	4H-SiC (0001)
AlN-cap de nucleación	130	130	130	100
SL	No	No	10x (AlN-2nm/ GaN-18nm)	No
GaN:C-amortiguadora	1750	1750	750	No
GaN-amortiguadora	250	250	250	1250
GaN-activa	40	40	40	250
AlGaIn-barrera	22	22	22	22
GaN-cap	3	3	3	3

A continuación, se listan los pasos generales del proceso de fabricación de las muestras, algunos son específicos para el uso de sustratos de Si, siguiendo un orden cronológico dentro de dicho proceso:

- Calentamiento del sustrato ($T = 950^{\circ}\text{C}$), para eliminar el óxido de silicio nativo superficial. En este paso se pueden producir cambios en la curvatura de la oblea debido a que la superficie en contacto con el foco térmico alcanza una temperatura mayor que aquella opuesta, sobre la que se crecerán las capas de III-N.
- Crecimiento de la capa de nucleación de AlN. Para poder obtener posteriormente una capa de GaN con buena calidad cristalina y baja deformación compresiva, y para evitar difusión del silicio en el GaN, la fabricación de la capa de AlN se lleva a cabo en dos partes:
 - Crecimiento de 3,6 nm de AlN a una temperatura de 830°C y con un flujo de precursores que procure un coeficiente relativo de los elementos Al/N de 0,2.
 - El resto de la capa de AlN se crece a una temperatura de 950°C , con un ratio Al/N de 0,36, y una velocidad de deposición de $0,29\text{ }\mu\text{m/h}$.
- Crecimiento del GaN a una temperatura de 730°C , y una velocidad media de entre $0,50$ y $0,58\text{ }\mu\text{m/h}$.
- Fabricación de las capas epitaxiales superiores propias del HEMT, de forma análoga a la expuesta en los capítulos anteriores. Las capas barrera están formadas, nominalmente, por $\text{Al}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$ para todas las muestras, salvo en el caso de la muestra M16, en la que se creció una capa barrera de $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{N}$.
- Enfriamiento progresivo de la oblea, a velocidad constante relativamente lenta, hasta temperatura ambiente.

Más concretamente, el proceso de crecimiento de las capas amortiguadoras de GaN en estas muestras, una vez establecida la razón óptima de elementos Ga/N, es similar al empleado para crecer GaN sobre $\text{SiC}^{[\text{Wal04,Aid10}]}$, y tiene 2 partes fundamentales:

- En los primeros 100 nm, el uso de un crecimiento de carácter rico en N (*N-rich*) produce una morfología rugosa,

pero reduce la densidad de defectos en toda la oblea debido a su más pronta recombinación y autoaniquilación^[Lee01].

- A partir de estos 100 nm, se utilizan condiciones de crecimiento rico en Ga (*Ga-rich*), al objeto de suavizar la morfología de la superficie de deposición. En concreto, se procede aplicando intervalos temporales consecutivos de fabricación (periodos de crecimiento de 50 nm de GaN, seguidos de paradas del proceso de entre 90 y 140 s), para minimizar el efecto de las variaciones de temperatura y flujo antes de continuar con las sucesivas deposiciones de Ga y N sobre cada superficie de GaN previamente obtenida^[Bra99,Pob05].

Durante la investigación acerca del proceso para conseguir la tensión óptima en la capa de GaN, se encontró que el parámetro que controla la deformación compresiva en el GaN, previa al enfriamiento de la oblea, es la razón Ga/N utilizada en los primeros 100 nm de crecimiento de GaN^[Aid12]. Dado que, por otra parte, el valor de esta deformación compresiva aumenta con el espesor de la capa de GaN, el reto de este tipo de ingeniería de deformación consiste en encontrar la razón Ga/N justa para que, cuando la capa de GaN alcance el espesor previamente establecido, la deformación sea la adecuada para que, al enfriarse la oblea, el conjunto quede libre de deformaciones porque se consiga un balance nulo de tensiones contrarrestadas. Así, las razones Ga/N que se decidieron utilizar para el crecimiento de los primeros 100 nm del GaN sobre AlN/Si, son: 0,79 para la muestra M13; 0,86 para la muestra M14; y 0,8 para la muestra M15.

En el caso de las muestras M13, M14 y M15, se determinó *in situ* la curvatura ($\kappa[\text{km}^{-1}]$) de las obleas a lo largo del crecimiento de la capa de GaN mediante un sistema comercial LAYTEC EpiCurve. Este sistema de medida está basado en (i) la detección de la interrupción parcial o total en el encuentro de dos señales láser paralelas, rasantes a la superficie, que confluyen en el mismo punto en su dirección uniaxial contrapuesta; (ii) un sistema de medida de la reflectividad EpiTT; y (iii) un pirómetro de reflectividad corregida. De este modo, se determina el arqueamiento (*bow*, b) de la oblea, que está relacionado con su curvatura como se indica en la ecuación 7.1 (donde D es el diámetro del sustrato, 4" para nuestros experimentos)^[Cor07].

$$b = \frac{1}{\kappa} \left(1 - \cos \left(\frac{D\kappa}{2} \right) \right) \quad \text{Ec. 7.1}$$

En la Figura 7.2 se presentan los valores de la curvatura en función del espesor, de las obleas asociadas a las muestras M13 a M15 durante el crecimiento de la capa de GaN. Para facilitar su lectura, se ha tomado como origen de curvatura el valor correspondiente a espesor nulo de GaN. Durante el enfriamiento, y hasta la temperatura ambiente, la curvatura de las muestras, en la Figura 7.2, se va aproximando a un entorno de 0 km^{-1} , gracias a la compensación debida a la tensión térmica.

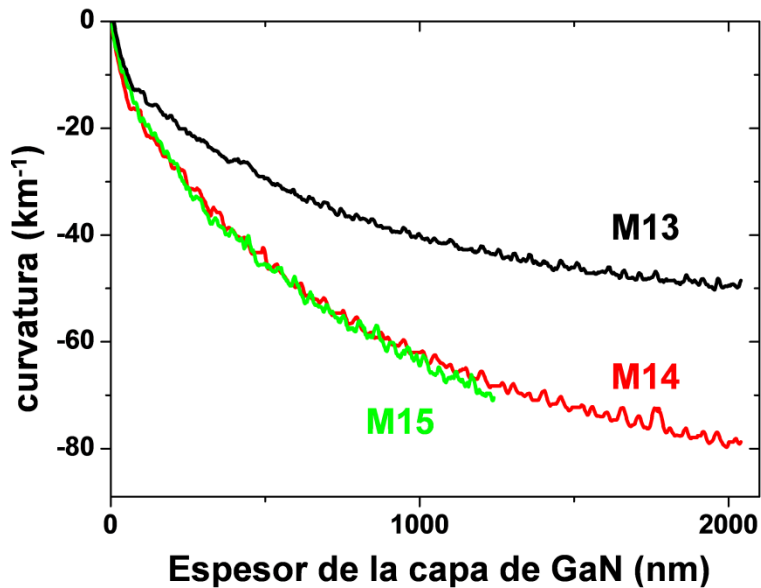


Figura 7.2. Curvatura en las obleas correspondientes a las muestras M13 a M15 en función del espesor de la capa de GaN.

En este contexto, haciendo uso de las ecuaciones de Stoney^[Sto09], con una corrección no lineal^[Clo04], tal y como se indica en la ecuación 7.2, la curvatura de la oblea permite calcular la deformación del parámetro reticular en el plano basal (ϵ_a).

$$\kappa = 6c \frac{M_{\text{III-N}}}{M_{\text{Si}}} \frac{h_{\text{III-N}}}{h_{\text{Si}}^2} \epsilon_a \quad \text{Ec. 7.2}$$

donde “c” es un coeficiente de corrección al que habitualmente se le da el valor de $0,7$ ^[Hua06]; $M_{\text{III-N}}$ y M_{Si} son módulos biaxiales (esto es, $M = E/(1-\nu)$, donde E es el módulo elástico, y ν es el radio de Poisson; se toma $M_{\text{III-N}}/M_{\text{Si}} = 1,7$ ^[Aid12]); y $h_{\text{III-N}}$ y h_{Si} son los espesores de las capas de GaN (en este caso) y de silicio (para las muestras usadas, $h_{\text{Si}} = 675 \text{ }\mu\text{m}$). Para obtener el valor de la deformación para un espesor h de la

capa de GaN, sólo es necesario derivar la ecuación 7.2, tal y como se muestra en la ecuación 7.3.

$$\varepsilon(h) = \frac{h_{Si}^2}{6c(M_{III-N}/M_{Si})} \frac{dk}{dh_{III-N}} \quad \text{Ec. 7.3}$$

De este modo, se obtienen las curvas de deformación en el plano basal, en función del espesor de la capa de GaN ($\varepsilon_a(h)$), a temperatura ambiente (corregidas ya respecto a la tensión térmica) para las muestras M13, M14 y M15, tal y como se presenta en la Figura 7.3.

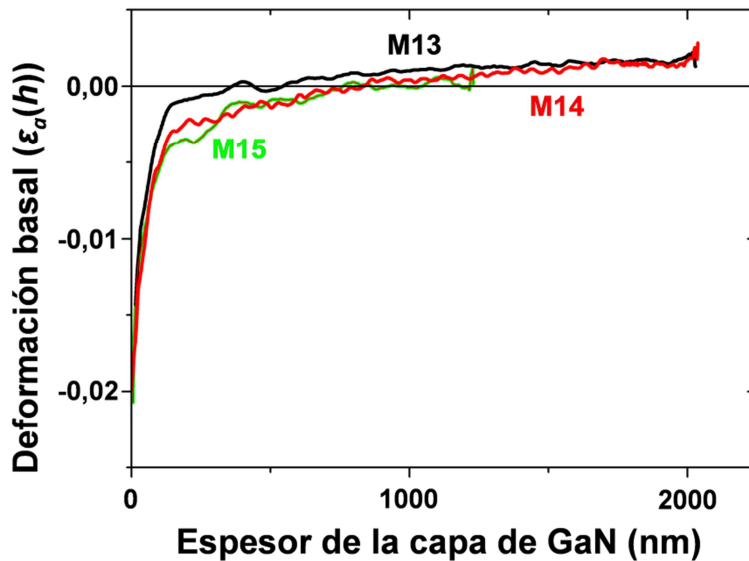


Figura 7.3. Deformación $\varepsilon_a(h)$ del GaN en función de su espesor para las muestras M13 a M15.

Del análisis de esta gráfica se puede concluir que, inicialmente, la capa de GaN empezó a crecer con una deformación compresiva de, aproximadamente, -2%, debido al desajuste reticular del 2,4% respecto al AlN. Esta deformación cambió de signo en torno a los 400 nm y 700 nm de espesor, para el caso de las muestras M13 y M14, respectivamente, nivelándose, para el máximo espesor del GaN, en torno a +0,16% para ambas muestras. La capa amortiguadora de GaN en la muestra M15 tiene un espesor aproximadamente 1 μm menor, aproximadamente, que en el caso de las muestras M13 y M14; por lo tanto, y debido a que, como se observa en la Figura 7.3, la deformación debida al desajuste reticular en la capa disminuye al aumentar el espesor de la misma, el valor de ε_a apenas supera el 0% en la superficie de la capa de GaN, en la muestra M15, en el momento

de terminar el crecimiento; por lo tanto, no es todavía evidentemente extensiva, como lo llega a ser en los otros dos casos.

Los valores de deformación del GaN, promediados a lo largo de toda la capa, son 0,05%, para la muestra M13; -0,05%, para la muestra M14; y -0,16%, para la muestra M15. Por tanto, el caso de las muestras M13 y M14, la deformación media es prácticamente nula, mientras que no ocurre así para la muestra M15 en la que la deformación media es de compresión. Se esperará, en principio, una mayor densidad de dislocaciones de propagación en esta última muestra, a no ser que sean filtradas en la zona de la SL.

VII.3. Caracterización estructural mediante técnicas basadas en rayos X.

Inicialmente, se caracterizaron las heteroestructuras en las muestras M13 a M16 mediante técnicas de difracción de rayos X de alta resolución. En la Tabla 7.3 se recogen los resultados de este estudio. Los parámetros reticulares del GaN se obtuvieron a partir del análisis de mapas de espacio recíproco, presentados en la Figura 7.4, para las reflexiones asimétricas ($10\bar{1}5$), mientras que los valores de espesor y composición de las capas de AlGaIn se dedujeron de simulaciones (considerando la capa GaN-*cap* con un espesor de 3,1 nm) realizados sobre las curvas θ - 2θ correspondientes (Figura 7.5). Los escaneos ω (Figura 7.6), para las direcciones hexagonales $[0002]$ y $[10\bar{1}2]$ sirvieron para dar una estimación de la densidad superficial global de defectos en el GaN^[Mor09]. Los valores de deformación superficial para el GaN se obtuvieron usando la ecuación 1.3, recogida en el capítulo 1, considerando los valores de las constantes de red para el GaN (relajado) presentados en la Tabla 3.1, capítulo 3. Estos valores de deformación concuerdan con los obtenidos a partir de las medidas de curvatura en la superficie del GaN: $\epsilon_a \approx 0,16\%$, para las muestras M13 y M14; y $\epsilon_a \approx 0\%$, en el caso de la muestra M15.

Una primera comparación de las capas de GaN crecidas sobre Si (111) con respecto a aquella con sustrato de SiC, muestra M16, permite comprobar que, mediante el proceso de crecimiento por MBE explicado, que permite controlar la deformación de la oblea, es posible obtener capas con valores de deformación muy bajos, incluso similares a los obtenidos en capas crecidas sobre sustratos de alta

calidad, en los que el desajuste reticular con el GaN es mucho menor, y con procesos bien establecidos para la fabricación de GaN-HEMTs.

Tabla 7.3. Resultados más relevantes para las capas de GaN obtenidos mediante HRXRD para las muestras M13 a M16.

Muestra	M13	M14	M15	M16
$a_{\text{GaN}} (\text{\AA})$	3,1932	3,1926	3,1875	3,1875
$c_{\text{GaN}} (\text{\AA})$	5,1827	5,1831	5,1866	5,1873
$\varepsilon_a(\text{GaN}) (\%)$	0,15	0,13	-0,03	-0,03
$\varepsilon_c(\text{GaN}) (\%)$	-0,04	-0,04	0,03	0,04
FWHM $\omega - 0002 (^\circ)$	0,2102	0,1601	0,2703	0,0725
FWHM $\omega - 10\bar{1}2 (^\circ)$	0,4495	0,3764	0,4562	0,1797
Composición de la barrera de $\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{N} (y/z)$	21/79	20/80	24/76	26/74

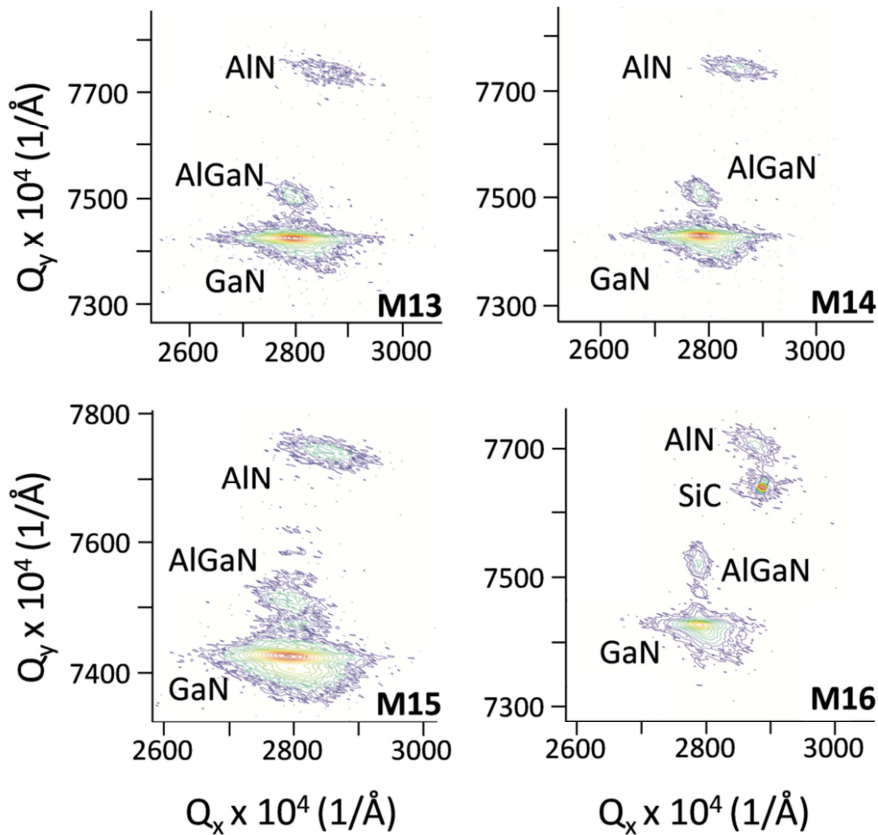


Figura 7.4. Mapas de RSM para las reflexiones asimétricas (1015) correspondientes a las heteroestructuras en las muestras M13 a M16.

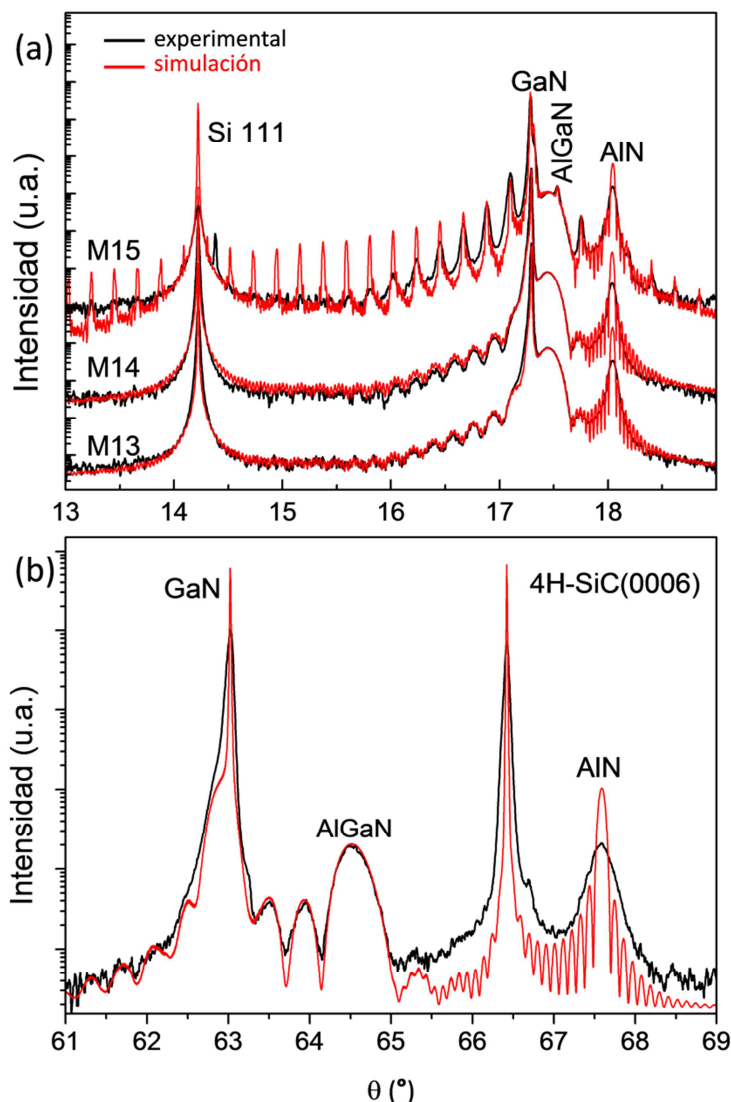


Figura 7.5. Curvas θ - 2θ de HRXRD, experimentales y simuladas, para muestras crecidas sobre Si (111) y reflexiones (0002) de los nitruros 2H-III-N (a), y 4H-SiC (0001) para reflexiones (0006) de los nitruros (b).

Las composiciones de las capas barrera obtenidas a partir de las simulaciones de las curvas θ - 2θ , recogidas en la Tabla 7.3, son cercanas a las composiciones nominales, presentadas en la Tabla 7.2, estimadas a partir de los parámetros de crecimiento utilizados.

Los valores de FWHM recogidos en la Tabla 7.3, extraídos de las curvas expuestas en la Figura 7.6, indican que el GaN de la heteroestructura en la muestra M14 contiene la menor densidad de dislocaciones en, o en un entorno de, la superficie^[Mor09]. Más adelante

en este mismo capítulo, se comprobará que este resultado entra en contradicción, parcialmente, con los resultados obtenidos mediante técnicas de haces de electrones. Este hecho se comprende al tener en cuenta que las regiones examinadas en cada medida de difracción de rayos X son mayores que las que se pueden estudiar mediante la microscopía TEM. Aunque, por otro lado, los resultados locales de esta última técnica son igualmente representativos y consideran el estudio sistemático de un valor promediado para regiones de valores de varias micras sometidas a análisis de DC-2B-TEM para cada muestra. También puede deberse esta discrepancia al hecho de que la señal de rayos X detecte, mediante escaneos ω , no sólo dislocaciones de propagación, como indican algunos autores^[Mor09], sino todo un conjunto de defectos cristalinos de distinta naturaleza no contemplados *a priori*.

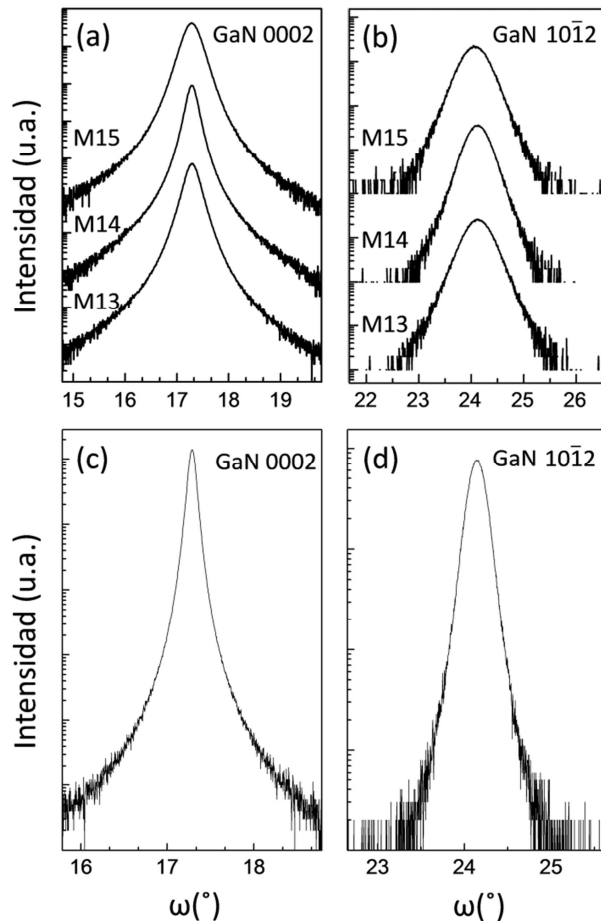


Figura 7.6. Escaneos ω para distintas direcciones en las capas de GaN en las muestras M13 a M15 (a) y (b), y M16 (c) y (d).

VII.4. Metodología para la determinación de densidades de dislocaciones de propagación en capas de nitruros hexagonales.

Los métodos de caracterización de defectos estructurales constituyen una herramienta fundamental para disminuir la presencia de dichos defectos en los distintos materiales y así contribuir a optimizar los procesos de crecimiento. En el caso de las TDs, los resultados más fiables para su cuantificación se obtienen mediante CTEM (el contraste de difracción es la técnica por excelencia para la caracterización de defectos estructurales nano- y microscópicos) de las preparaciones PVTEM de los materiales a estudiar^[Fol03], aunque otras técnicas, como la catodoluminiscencia, la microscopía de fuerza atómica, o la difracción de rayos X, también pueden proporcionar información muy valiosa en este sentido.

La aplicación de técnicas de TEM al estudio de las muestras M13 a M16 se centró en cuantificar las densidades de TDs en las capas de GaN de dichas muestras, a diferentes distancias de la intercara AlN/GaN. En la literatura científica se pueden encontrar algunos estudios de este tipo de defectos estructurales mediante TEM^[Sas07,Wen07], aunque, sin embargo, el estudio de densidades de dislocaciones de propagación (*Threading Dislocation Density*, TDD) que se expone en el presente capítulo es uno de los más completos realizados para materiales semiconductores con estructura wurtzita, ya que se establece sistemáticamente una combinación de:

- Estudios estadísticos de tipologías y cantidades de TDs observadas en micrografías registradas en modo de dos haces para preparaciones XTEM y PVTEM complementarias.
- La aplicación de conocimientos relativamente novedosos y de alto interés en la observación de TDs en nitruros III-N mediante TEM^[Dat04].

Ambos aspectos constituyen los pilares fundamentales del estudio TEM que se propone, y permiten obtener:

- Una cuantificación experimental de alta fiabilidad para los valores de TDDs, a cualquier distancia, o, cuando menos, hasta 2 μm por debajo de la superficie de la muestra^[Mán12,Him13].

- Los valores de TDDs separados para cada tipo individual de TD de acuerdo a su vector de Burgers (de arista, de hélice, o mixta), para distancias desde la superficie iguales o menores al espesor proyectado de la muestra electrón-transparente*, en la dirección de incidencia del haz de electrones, y sin necesidad de plantear una hipótesis en la que se considere como despreciable la densidad de un tipo concreto de TD.

Para obtener micrografías en las que se distingan con nitidez las TDs, es necesario orientar la muestra semiconductor, respecto al haz de electrones, teniendo en cuenta el criterio de invisibilidad para la distorsión asociada a la red de un tipo concreto de defectos. En este sentido, una TD, con vector de Burgers asociado \vec{b} , no producirá contraste (esto es, “será invisible”) en la imagen formada por los electrones difractados por una familia de planos atómicos asociada a un vector del espacio recíproco \vec{g} , si se cumple que $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, es decir, que ambos vectores sean ortogonales.

Por otro lado, atendiendo a sus vectores de Burgers característicos, las TDs, en un sistema hexagonal, se clasifican en TDs de tipo arista, de hélice y mixta, con $\vec{b} = \vec{b}_a = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\vec{b} = \vec{b}_c = \langle 0001 \rangle$ y $\vec{b} = \vec{b}_{a+c} = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}3 \rangle$, respectivamente^[Pon96]. Por lo tanto, es geométricamente imposible obtener micrografías TEM en las que aparezca un único tipo de TD (de arista, de hélice, o mixta), lo que explica el hecho de que lo habitual sea que se reporten TDD sólo de forma conjunta (“arista+mixta” y “hélice+mixta”), pero no por separado^[San02,Leb06,Ish11].

Cabe indicar que existen estudios de TEM que presentan valores de TDD para dislocaciones de tipo arista y hélice por separado, pero en los que no se indica cómo se han llegado a obtener valores de TDD para los distintos vectores de Burgers por separado, o, en cualquier caso, se ha supuesto, implícitamente, como despreciable la contribución de las TDs de tipo mixta^[Moc02,Bai05,Imu07,Fan13]. Los resultados del estudio mostrado en este capítulo indicarán que tal asunción ($TDD_{mixta} \ll TDD_{arista}, TDD_{hélice}$) no por qué ser cierta, y puede llevar a errores significativos en la apreciación de los valores de TDDs. También es conveniente señalar que, mediante XRD, sí hay propuestas

* Se toma como dicho límite, para electrones incidentes de 120 keV y para capas III-N hexagonales, un valor de 200 nm.

recientes para estimar los valores de TDDs para los distintos tipos de TD por separado^[Xio10], aunque esta técnica sólo permite estudiar regiones en un entorno muy próximo a la superficie del material.

La obtención de TDDs para cada tipo de dislocación, por separado, se basa en un método inicialmente propuesto por Follstaedt et al.^[Fol03], y corregido por Datta et al.^[Dat04], para el análisis de preparaciones PVTEM de cristales de geometría hexagonal crecidos en la dirección polar (0001). En este método, es clave poder orientar el material en condiciones de DC-2B para la reflexión g ($2\bar{1}\bar{1}1$), cerca del eje de zona $[1\bar{2}1\bar{3}]$, que está alejado radialmente del eje de zona [0001] un ángulo de $31,4^\circ$. Esta reflexión revela, con gran claridad y para grandes campos de visión, del orden de las micras, todos los tipos de TDs presentes en el volumen observado. La gran desventaja de este método, no obstante, reside en el alto ángulo que la capa cristalina tendrá que ser inclinada respecto al eje de zona [0001], lo que requiere de preparaciones de PVTEM (ya que, en este caso, se estudian heteroestructuras III-N polares) ultrafinas y de gran extensión en la playa del agujero realizado al finalizar la preparación, debido a que el camino óptico que deberán recorrer los electrones dentro de la muestra se incrementará, aproximadamente, un factor 0,9 (esto es, $\cos[30^\circ]$), debiendo aún así mantenerse la condición de electrón-transparentencia. Así, las muestras de PVTEM se deben preparar con un espesor máximo aproximado de 100 nm para su estudio en microscopios que trabajen a 120 keV.

En la Tabla 7.4, se muestra el eje de zona y la reflexión (cercana a este), que se emplean para adquirir las micrografías TEM necesarias para que se registren los distintos tipos de TDs, de acuerdo al criterio de invisibilidad y vector de Burgers característico de cada TD, también indicado en dicha tabla.

Tabla 7.4. Tipos de TD visibles en cada preparación, según la reflexión excitada en condiciones DC-2B obtenidas en el entorno de un eje de zona.

Preparación	Eje de zona	Reflexión	TD
PVTEM	[0001]	(11 $\bar{2}$ 0)	arista + mixta
	$[1\bar{2}1\bar{3}]$	(2 $\bar{1}\bar{1}1$)	arista + hélice + mixta
XTEM	$[11\bar{2}0]$	(0002)	hélice + mixta
	$[11\bar{2}0]$	(01 $\bar{1}$ 0)	arista + mixta

Una vez obtenidas las imágenes para cada preparación y reflexión, del modo indicado en la Tabla 7.4, los valores D_g (valores

experimentales de TDDs para cada reflexión g) se calculan, como indican la ecuación 7.4 y la Figura 7.7, a partir del número (n) de TDs que se contabilice en la imagen, y, para el caso de cada tipo de preparación:

- En PVTEM, el área (A) de la imagen que encierra dichas TDs, obtenida en cm^2 , como el producto de las distancias denotadas como “X” e “Y”, en la Figura 7.7.
- En XTEM, la sección (S), en cm^2 , determinada como el producto de la longitud (l) de la línea horizontal que intercepta a dichas TDs, por el espesor (t) de la preparación XTEM a lo largo de la dirección del haz de electrones.

$$D_g^{PVTEM} = \frac{n}{X \cdot Y}; D_g^{XTEM} = \frac{n}{l \cdot t} \quad \text{Ec. 7.4}$$

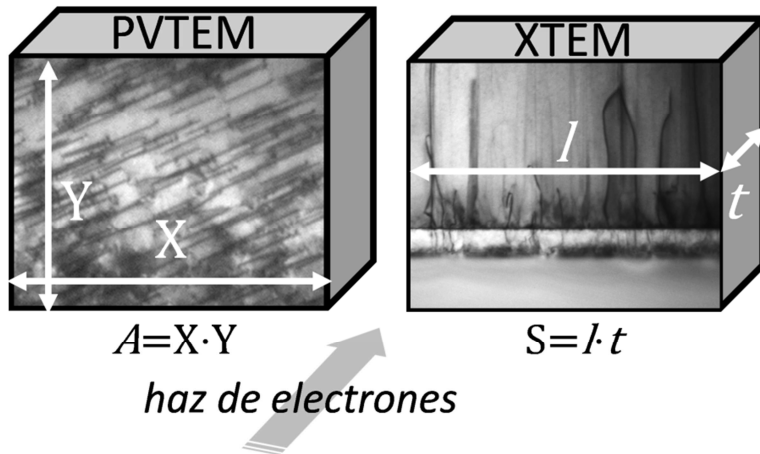


Figura 7.7. Áreas usadas en el cálculo de TDDs.

La obtención de una única imagen en la que sean visibles todos los tipos de TDs, junto a los valores de densidad correspondientes a TDs de “arista + mixta” y de “hélice + mixta”, permite calcular la TDD para cada tipo de TD por separado, mediante las ecuaciones 7.5.

$$\begin{cases} \text{TDD}_{\text{hélice}} = D_{(2\bar{1}\bar{1}1)} - D_{(11\bar{2}0)} \\ \text{TDD}_{\text{arista}} = D_{(2\bar{1}\bar{1}1)} - D_{(0002)} \\ \text{TDD}_{\text{mixta}} = D_{(11\bar{2}0)} + D_{(0002)} - D_{(2\bar{1}\bar{1}1)} \end{cases} \quad \text{Ec. 7.5}$$

Como se deduce de la ecuación 7.4 y la Figura 7.7, para conocer el valor de $D_{(0002)}$, es necesario, además de las medidas directas de las dislocaciones en imágenes TEM, conocer el espesor t de cada preparación de XTEM. Este dato se deduce de igualar $D_{(01\bar{1}0)}$, que es

función de t , a la densidad $D_{(11\bar{2}0)}$, que, al obtenerse mediante imágenes PVTEM, conlleva una alta fiabilidad^[Fol03].

Al estimar de este modo el espesor t , se desprecia la variación del mismo debida a la rotación e inclinación (\sim mrad) de la muestra respecto al eje del microscopio para alcanzar la condición de 2 haces para las reflexiones (0002) y (01 $\bar{1}$ 0), asociadas al eje de zona [11 $\bar{2}$ 0]. Nótese, sin embargo, que, como se deduce de la ecuación 7.4, los ángulos de inclinación de la muestra en el microscopio para preparaciones de PVTEM no influyen en el cálculo de t .

Aunque estrictamente este ajuste del espesor es válido sólo para distancias cercanas a la superficie, ya que las micrografías PVTEM dan información hasta una profundidad igual al límite de electrón-transparencia, los valores de t estimados, en cada caso, se emplearon también para el cálculo de la TDD a distintas distancias desde la superficie, obteniéndose resultados coherentes.

La bondad del método utilizado y la precisión de los resultados obtenidos mediante este método TEM aplicado a estructuras cristalinas hexagonales, quedaron demostradas en estudios experimentales de capas de GaN polar sobre Si (111)^[Mán12], que se presenta en este capítulo, y de InN, también polar, sobre pseudosubstratos formados por capas gruesas de GaN crecidas sobre zafiro^[Him13].

VII.5. Densidades y aniquilación de dislocaciones de propagación en epitaxias de GaN crecido por MBE sobre Si y SiC.

Previamente al estudio de TDs, se confirmó mediante el debido análisis de diagramas de SAED (se muestra un ejemplo de ellos en la Figura 7.8) que las capas de semiconductores III-N eran monocristalinas y estaban dispuestas heteroepitaxialmente sobre el sustrato con orientaciones: [111]Si/[0001]III-N, en la dirección de crecimiento de la heteroestructura; y [11 $\bar{2}$] Si/ [01 $\bar{1}$ 0] III-N y [1 $\bar{1}$ 0]Si/[11 $\bar{2}$ 0]III-N, en las direcciones basales, como es de esperar en epitaxias de capas de nitruros del grupo III sobre sustratos de buena calidad de Si (111)^[Dob03,Lit12].

Para observar las TDs a lo largo de las capas de GaN, con el objetivo de medir sus densidades en cada caso, se realizaron preparaciones

electrón-transparentes de las muestras M13 a M16 y se adquirieron micrografías DC-2B, en los modos DF y BF y empleando las reflexiones expuestas en la Tabla 7.4. Se registraron imágenes como las que se presentan en las Figuras 7.9 a 7.16, y, en cada caso, para obtener resultados significativos, se llevaron a cabo tratamientos estadísticos consistentes en analizar un número adecuado, de al menos 10 imágenes, registradas en condiciones similares, para cada muestra y tipo de preparación, en las distintas zonas. De esta forma, se calcularon los valores de TDDs de acuerdo con el procedimiento explicado en el apartado anterior. Así, a modo de ejemplo, se presentan, en la Tabla 7.5, las superficies (A) útiles estudiadas en distintas imágenes de PVTEM de la muestra M15, para la reflexión $(11\bar{2}0)$, esto es, las TDs mostradas por estas imágenes, son de tipo arista y mixta, y las cantidades de TDs (n) contabilizadas en cada una de esas imágenes. En la misma tabla se presentan también los valores de TDDs medidos en cada caso, cuyo valor medio se asigna como $D_{(11\bar{2}0)}$ para la muestra M15.

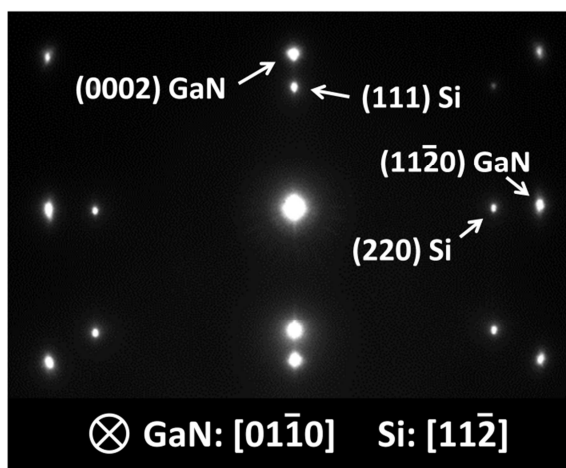


Figura 7.8. Diagrama de SAED de la intercara Si/GaN registrado a lo largo del eje de zona $[11\bar{2}]$ Si/ $[01\bar{1}0]$ III-N.

Los errores para los valores medios de las TDDs se calcularon mediante propagación cuadrática de error, teniendo en cuenta las ecuaciones 7.4 y 7.5, y estimando unos errores relativos máximos de 5% y 2,5% para el número de TDs cuantificadas (n), y el área/longitud que atraviesan dichas dislocaciones (A , para el caso de PVTEM; y l , para XTEM), respectivamente. De media, para cada reflexión, preparación y muestra, se contabilizaron un total de TDs del orden de 10^3 , en un área total del orden de $5 \mu\text{m}^2$.

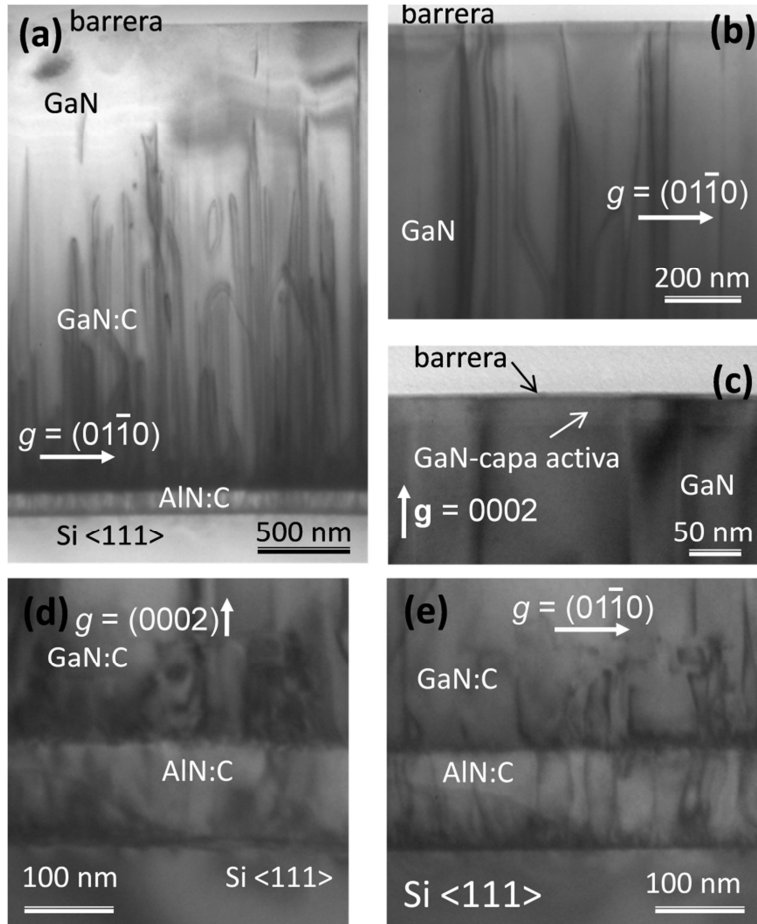


Figura 7.9. Imágenes BF-2B-XTEM para la muestra M13 que revelan las TDs de tipo hélice y mixta (a),(c),(d), y de tipo arista y mixta (b) y (e). Las micrografías (d) y (e) corresponden a la misma zona de la muestra.

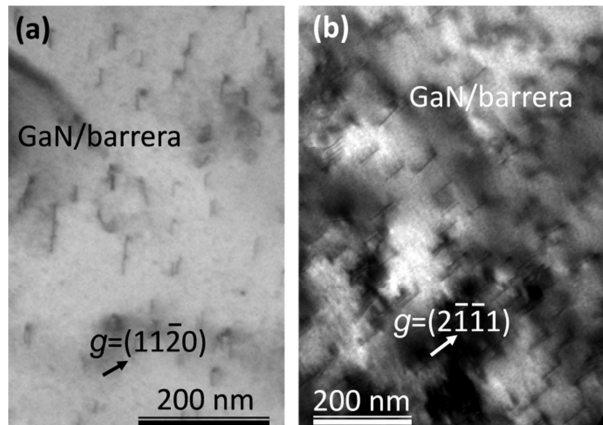


Figura 7.10. Imágenes BF-2B-PVTEM para la muestra M13 que muestran TDs de tipo arista y mixta (a), y arista, hélice y mixta (b).

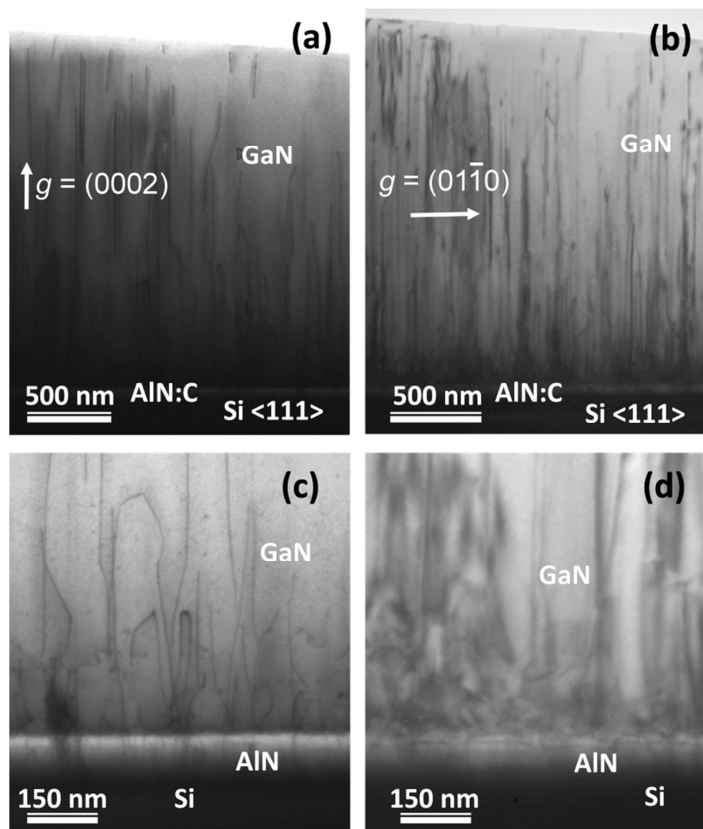


Figura 7.11. Imágenes BF-2B-XTEM para la muestra M14. Se observan TDs de tipo hélice y mixta (a) y (c), y arista y mixta (b) y (d). Las imágenes (c) y (d) muestran, para la misma zona, detalles de las TDs en la intercara AlN/GaN.

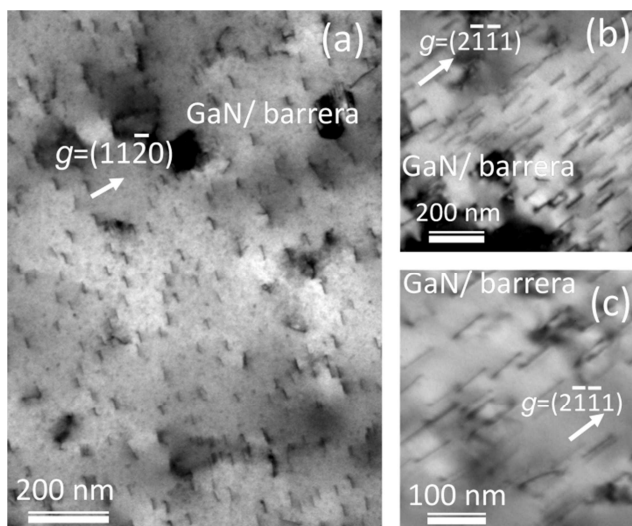


Figura 7.12. Imágenes BF-2B-PVTEM para la muestra M14, en las que se aprecian TDs de tipo arista y mixta (a), y arista, hélice y mixta (b) y (c).

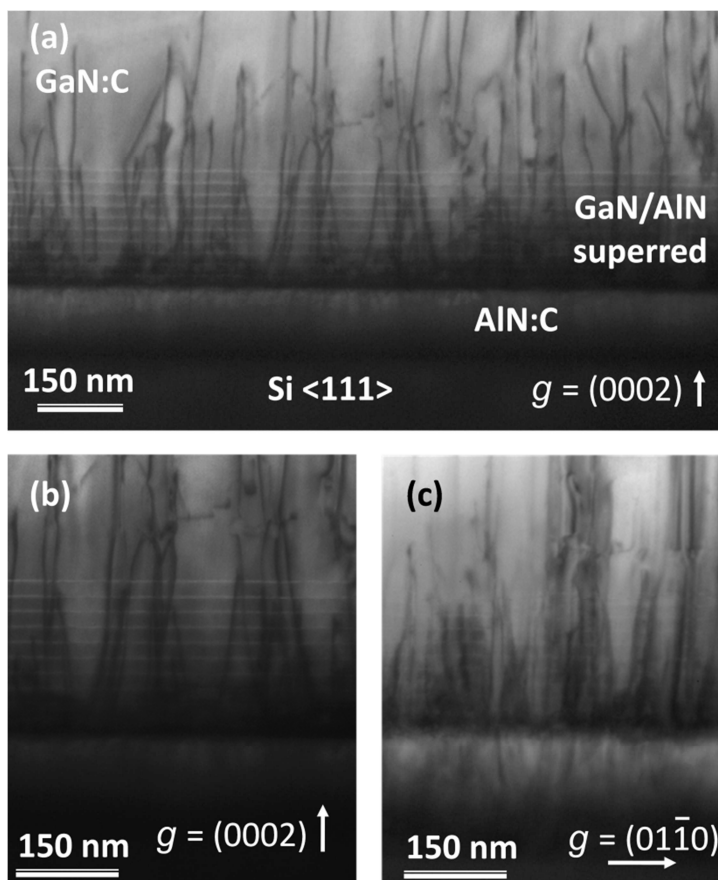


Figura 7.13. Imágenes BF-2B-XTEM en las que se puede apreciar la estructura de la muestra M15 (a), y sus TDs de tipo hélice y mixta (a) y (b), y arista y mixta (c). Las micrografías (b) y (c) corresponden al mismo área de estudio.

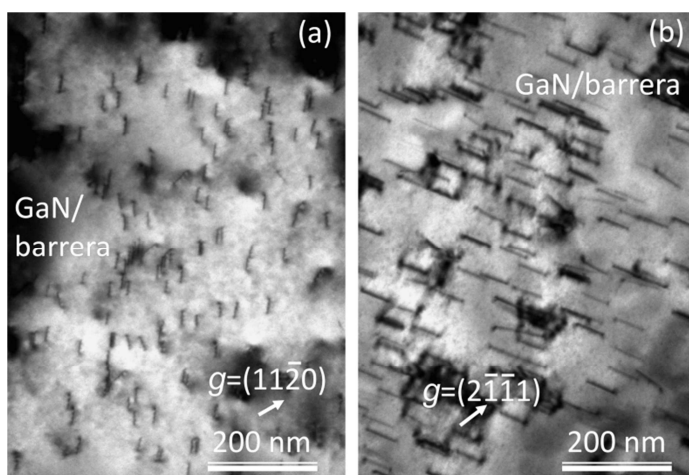


Figura 7.14. Imágenes BF-2B-PVTEM para la muestra M15, en las que se pueden observar TDs de tipo arista y mixta (a), y arista, hélice y mixta (b).

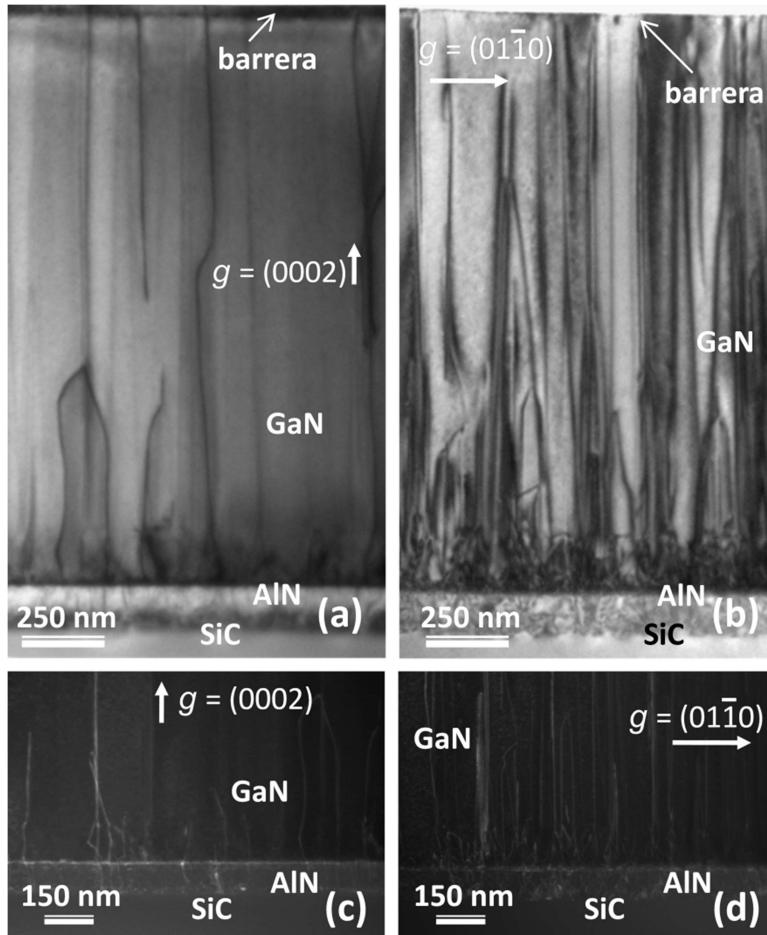


Figura 7.15. Micrografías DC-2B-XTEM para la muestra M16, en modo BF (a) y (b), y DF (c) y (d), en las que se aprecian TDs de tipo hélice y mixtas (a) y (c), y arista y mixta (b) y (d). Los pares de imágenes (a) y (b), y (c) y (d) corresponden, respectivamente, a las mismas zonas de la muestra.

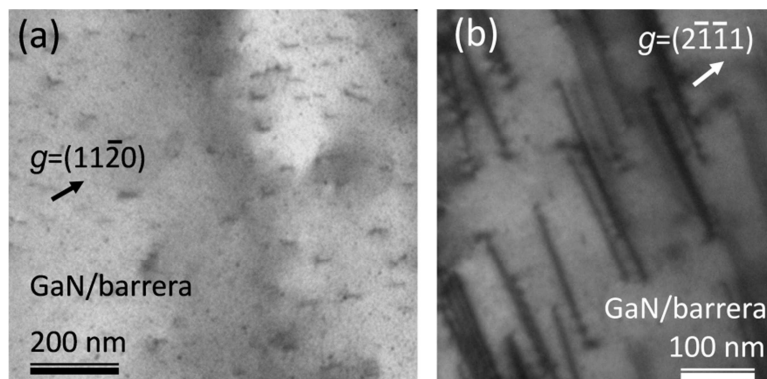


Figura 7.16. Imágenes BF-2B-PVTEM para la muestra M16. En estas, se aprecian TDs de tipo arista y mixta (a), y arista, hélice y mixta (b).

Tabla 7.5. Datos experimentales de las micrografías usados para calcular $D_{(11\bar{2}0)}$ en la muestra M15.

Micrografía	$A (10^6 \text{ nm}^2)$ $\pm 2,5\%$	n (cuentas) $\pm 5\%$	TDD (10^{10} cm^{-2})
1	1,167	184	$1,58 \pm 0,09$
2	0,496	113	$2,28 \pm 0,13$
3	0,496	111	$2,24 \pm 0,13$
4	0,496	126	$2,22 \pm 0,12$
5	0,545	157	$2,88 \pm 0,16$
6	0,531	124	$2,33 \pm 0,13$
7	0,510	137	$2,69 \pm 0,15$
8	0,453	103	$2,27 \pm 0,13$
9	0,538	99	$1,84 \pm 0,10$
10	0,545	137	$2,51 \pm 0,14$

A partir de los conjuntos de imágenes adquiridos, según la metodología expuesta en apartados anteriores, se determinaron, para tres distancias distintas (h_1 , h_2 y h_3), los valores de TDD que se recogen en las Tablas 7.6 y 7.7. Las distancias h_1 y h_2 corresponden a ~ 50 nm y 1230 nm, respectivamente, desde la intercara entre la capa de nucleación (AlN) y la capa de amortiguación (GaN)*. Por otro lado, h_3 representa una distancia de entre 5 y 15 nm por debajo de la intercara entre la capa activa (GaN) y la capa barrera (AlGaIn), salvo en el caso de la muestra M14, en el que dicha distancia se tuvo que tomar, debido a las limitaciones de la preparación XTEM realizada, a 175 nm por debajo de la capa barrera. Nótese que, para la heteroestructura de la muestra M15, h_2 y h_3 son distancias coincidentes, como se puede deducir de los espesores de capa recogidos en la Tabla 7.2.

Los errores relativos en la Tabla 7.7 son más altos que los recogidos en la Tabla 7.6 debido a la propagación de errores a través de las ecuaciones 7.5. El error en la TDD medida para cada reflexión concreta (D_g) se añade al correspondiente a otras reflexiones, por lo que algunas de las TDDs más bajas (como el resultado para la

* En el caso de M15, desde la intercara entre la capa de nucleación, y la estructura de tipo SL.

cuantificación de las TDs de tipo mixta en la muestra M13) presentan errores mayores que su valor promediado.

Tabla 7.6. Valores de TDDs (arista + mixta y hélice + mixta) para las posiciones h_1 y h_2 de la capa de GaN.

Muestra	Distancia	TDD (10^9 cm^{-2})	
		arista+ mixta	hélice + mixta
M13	h_1	$24,4 \pm 1,5$	42 ± 3
	h_2	$15,9 \pm 1,0$	$33,8 \pm 2,1$
M14	h_1	133 ± 8	76 ± 5
	h_2	52 ± 3	$23,7 \pm 1,4$
M15	h_1	$35,9 \pm 2,2$	$22,8 \pm 1,4$
	h_2	$22,8 \pm 1,4$	$16,4 \pm 1,0$
M16	h_1	$22,6 \pm 1,4$	$6,8 \pm 0,4$
	h_2	$6,8 \pm 0,4$	$2,01 \pm 0,12$

Tabla 7.7. Valores de TDDs, por cada tipo separado de TD, para la posición h_3 .

Muestra	TDD (10^9 cm^{-2})		
	arista	hélice	mixta
M13	$6,4 \pm 2,0$	$11,0 \pm 1,7$	$1,9 \pm 2,5$
M14	$11,5 \pm 2,5$	4 ± 3	11 ± 4
M15	15 ± 3	9 ± 3	7 ± 4
M16	$6,5 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,9$	$0,2 \pm 1,1$

El objetivo de la caracterización por TEM presentada en este capítulo, recordemos, es identificar el proceso de MBE más conveniente, respecto a la formación de menores cantidades de TDs, para el crecimiento de capas de GaN sobre un sustrato de silicio. Teniendo en cuenta que la densidad de estos defectos disminuye con el espesor de la capa, las medidas para la muestra M15, de menor espesor que las otras heteroestructuras sobre silicio, deben compararse con las correspondientes a las muestras M13 y M14 a igual distancia sobre la intercara AlN/GaN (h_2), en lugar de cerca de la capa barrera. Teniendo esto en cuenta, la Tabla 7.6 indica que, para un mismo espesor de GaN, el proceso de crecimiento heteroepitaxial empleado para obtener la muestra M15 es el que da lugar al valor más bajo de TDDs.

Sin embargo, desde el punto de vista del dispositivo, es importante cuantificar la cantidad de TDs que alcanzan la capa barrera de AlGaIn, ya que son dichos defectos los que producen el mayor deterioro del

comportamiento electrónico del HEMT. Estas TDs, estudiadas a la distancia h_3 (Tabla 7.7), presentan unas densidades del orden de 10^9 a 10^{10} cm^{-2} , lo que está en concordancia, e incluso mejora, los valores habituales que se consiguen con métodos similares de fabricación actuales^[Wen07,Xio10]. De hecho, en estos momentos, no se han logrado valores significativamente menores de TDD para capas de GaN polar^[Sto13,Fan13,Yoo13] o no polar^[Kav13], crecidas sobre distintos sustratos (incluyendo el Si (111)). Respecto a esta afirmación, hay que comentar que no se considera el uso de la técnica de crecimiento lateral por epitaxia (*epitaxial lateral overgrowth*, ELOG), mediante la que, si bien ciertamente se consigue reducir las TDDs en 3 y 4 órdenes de magnitud en sistemas GaN/AlGaIn, también resulta mucho más compleja y costosa, y se consigue una pobre epitaxia para la capa de AlGaIn, por lo que no es una técnica extendida en la fabricación de GaN-HEMTs^[Hir01].

El crecimiento por MBE de la muestra M13 parecería el proceso de fabricación más oportuno desde el punto de vista del dispositivo HEMT sobre sustrato de silicio. No obstante, los valores de TDDs en la Tabla 7.7 son demasiado similares como para deducir el mejor proceso únicamente a partir de la comparación de TDD en la distancia h_3 para tres muestras. Nótese que los resultados del análisis de TEM contradicen claramente a aquellos deducidos por HRXRD en este estudio. Por tanto, un buen modo de completar la comparación de las muestras crecidas en silicio es estudiar cómo en las diferentes heteroestructuras se promueven los procesos de aniquilación de TDs. En la Tabla 7.8, se muestra, para las capas de GaN crecidas sobre sustratos de silicio, el porcentaje de TDs aniquiladas a las distancias h_2 y h_3 , con respecto a las registradas a la distancia h_1 . A pesar de los pocos datos, los valores de reducción de TDDs se ajustan razonablemente bien a una exponencial decreciente, como cabría esperar^[Leb07].

Aunque el diseño de la heteroestructura en la muestra M13 ha dado lugar a una menor densidad de TDs que alcanzan la intercara GaN/AlGaIn, se concluye que el proceso de crecimiento correspondiente a la muestra M14 favorece una mayor tasa de aniquilación de TDs. La compensación de deformación en la capa de GaN de la muestra M14, mostrada en la Figura 7.2, es claramente la razón de este buen comportamiento estructural. De este modo, las condiciones de crecimiento de la muestra M14 se establecen como las

tecnológicamente más favorables desde el punto de vista de la curvatura de la oblea y estado de deformación del GaN. De igual modo, también son las condiciones de crecimiento más favorables atendiendo a la formación y propagación de los defectos estructurales, ya que la muestra M14 presenta:

- La menor densidad de defectos, posiblemente no sólo de TDs, en la intercara GaN/AlGaIn, como prueban los valores más altos de FWHM para los escaneos ω de dos reflexiones XRD.
- La mayor tasa de aniquilación de TDs, y una TDD cerca de la intercara entre las capas activa y barrera cercana a la más baja, correspondiente a la muestra M13, como se ha determinado mediante TEM.

Tabla 7.8. Porcentajes de aniquilación de TDs a lo largo de la capa de GaN a las distancias h_2 y h_3 , respecto al valor de TDDs medido en h_1 .

Muestra	Distancia	TDs aniquiladas (%)	
		arista + mixta	hélice + mixta
M13	h_2	35	20
	h_3	66	69
M14	h_2	61	70
	h_3	83	80
M15	h_2, h_3	36	28

Cabe hacer algunas reflexiones acerca de los valores de TDD determinados en este estudio TEM. En primer lugar, el porcentaje de TDs aniquiladas a una altura h_2 para la muestra M15 lleva a la conclusión de que la estructura de SL AlN/GaN no resulta un filtro tan efectivo para bloquear el avance de las TDs como cabría esperar *a priori*. Esto se puede observar con mayor claridad en la Figura 7.13. Las imágenes DC-2B-BF para XTEM de la muestra M15 muestran cómo la mayoría de TDs no son aniquiladas por los periodos de composición química alterna de la SL. Ya que estas superredes se suelen emplear, precisamente, como filtro de TDs para dispositivos basados en GaN con sustrato de zafiro^[Kol99], este resultado es chocante, aunque otros autores han encontrado comportamientos similares para el uso de intercapas de AlN en sistemas de GaN sobre silicio^[Wen07]. Tiene que tenerse en cuenta, sin embargo, que las TDs de tipo arista y hélice se comportan distintamente respecto a los procesos de aniquilación, de modo que las estructuras de SL AlN/GaN filtran, más eficazmente, las

dislocaciones de tipo hélice que las de tipo arista. Esto explica el alto porcentaje de TDs que no son filtradas por la SL, ya que sólo aproximadamente el 29% de estos defectos son, en la capa de GaN en la muestra M15, de tipo hélice. Este porcentaje habría quedado desconocido debido a las TDs de tipo mixta, y no se habría podido explicar la razón del fallo de la SL como filtro de dislocaciones, si la caracterización mediante TEM no hubiera incluido el uso de preparaciones XTEM, como complementaria a la preparación PVTEM, y el uso de la reflexión no convencional ($2\bar{1}\bar{1}1$).

Por otra parte, es posible estimar mediante métodos semiempíricos una razón entre las densidades para los distintos tipos de TDs^[Dun57]. Esto ha sido ampliamente demostrado para sistemas de GaN sobre SiC, en los que las dislocaciones de arista representan el 90% del total de TDs^[Rut99]. No obstante, para GaN sobre Si (111), no existen trabajos en los que se recojan predicciones semiempíricas al respecto. Ya que el desajuste reticular es similar, es razonable asumir que las capas de GaN sobre sustratos de zafiro presentarán una razón $TDD_{arista}/TDD_{hélice}$ similar al caso de epitaxias del mismo nitruro, sobre sustratos de silicio. Por tanto, para las heteroestructuras estudiadas, cabe esperar que, al menos, el 50% de las TDs presentes en el GaN estén asociadas a vectores de Burgers $\vec{b} = \vec{b}_a = \frac{1}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$ (arista)^[Bai05]. Los resultados para las muestras M14 y M15, dentro de sus respectivos márgenes de error, concuerdan con esta afirmación. De nuevo, es de interés hacer notar que, en estos casos, suponer despreciable la densidad de TDs de tipo mixta frente a los otros dos tipos habría supuesto una hipótesis errónea: como se puede comprobar en los datos listados en la Tabla 7.7, cerca de la intercara GaN/AlGaIn, las TDs mixtas suponen el 40% del total de estos defectos, una cantidad nada desdeñable. Esta información corrobora la importancia de cuantificar las densidades para los distintos tipos de TDs por separado, ya que, cuando son presentadas en grupos, como en el caso de la Tabla 7.6, las densidades para TDs mixtas apantallan las razones reales entre las cantidades de TDs de tipos arista y hélice.

El caso de la muestra M13 es el único que, a este respecto, presenta un resultado inesperado, ya que sus valores de densidad, cerca de la intercara entre las capas activa y barrera, para las TDs de tipo hélice casi doblan a la densidad medida para las de tipo arista. Este comportamiento para los distintos tipos de TDs no es común para

capas de GaN crecidas en un sustrato de silicio cuando se usa una capa de nucleación de AlN, pero ha sido observado en sistemas en los que se sustituye el AlN por ScN^[Mor07].

VII.6. Propiedades electrónicas clave en los HEMTs basados en GaN con capa barrera de AlGaN sobre Si. Comparación con sustrato de SiC. Muestras M13 a M16.

Por último, para completar la caracterización de estas heteroestructuras, se muestran las medidas realizadas mediante efecto Hall de las propiedades electrónicas más relevantes para el dispositivo HEMT (exceptuando la frecuencia de trabajo del dispositivo): la movilidad electrónica y la densidad de portadores de carga del 2DEG generado en la capa activa de las muestras M13 a M16. En la Tabla 7.9 se presentan dichos valores, junto con (i) la densidad total de TDs cerca de la interfaz entre la capa activa (GaN) y la capa barrera (AlGaN)*; y (ii) la resistencia por unidad de área cuadrada del 2DEG, calculada a partir de la ecuación 1.7 (capítulo 1).

Tabla 7.9. Valores de TDDs en el canal de GaN (h_3) y propiedades electrónicas clave de las heteroestructuras HEMT asociadas a las muestras M13 a M16: densidad de portadores (n), movilidad (μ) y resistencia por área cuadrada (R).

Muestra	TDD _{total} (10^9 cm^{-2})	n (10^{12} cm^{-2})	μ (cm^2/Vs)	R (Ω/\square)
M13	$19,2 \pm 1,2$	6,6	1290	734,09
M14	$26,1 \pm 1,6$	6,2	1290	781,45
M15	$31,8 \pm 1,9$	10,1	800	773,51
M16	$8,5 \pm 0,5$	7,0	1350	661,38

Se puede comprobar que las TDs para un entorno del 2DEG tienen una alta influencia sobre las propiedades electrónica de mayor importancia en el GaN-HEMT, sobre todo en el caso de la movilidad de electrones en el canal (2DEG), que disminuye al aumentar la cantidad de TDs.

También se comprueba que, en las heteroestructuras que hacen uso de un sustrato de Si (111), la menor resistencia por unidad de área cuadrada se consigue para la muestra M13, que presenta la

* Obtenidas por medida directa partir de la reflexión ($2\bar{1}\bar{1}1$), como se señala en la Tabla 7.4.

menor TDD en el 2DEG. Por otro lado, la TDD en el entorno de la intercara GaN/AlGaN para la muestra M15, la mayor de los casos estudiados, claramente es la causa de la notable disminución de la movilidad electrónica en el 2DEG de esta heteroestructura.

Es importante destacar que los procesos de crecimiento mediante MBE, presentados en este capítulo, para las epicapas de GaN sobre Si (111), sobre todo en el caso de las muestras M13 y M14, llevan a conseguir valores de TDD, movilidad electrónica y resistencia en el 2DEG muy próximos a los obtenidos en crecimientos muy optimizados de MBE de GaN sobre el sustrato disponible que suele dar lugar al mejor rendimiento electrónico: SiC, como se comprueba por los valores recogidos en la Tabla 7.9 para la muestra M16. Esto da una idea del alto grado de perfeccionamiento conseguido en la epitaxia de estas heteroestructuras semiconductoras, y de lo prometedor de los resultados y conclusiones expuestas en este capítulo, que puede llegar a ser el mercado de GaN-HEMTs sobre silicio.

VII.7. Bibliografía.

- [Aid10] R. Aidam, P. Waltereit, L. Kirste, M. Dammann, R. Quay, Phys. Stat. Sol. A, 207, 1450 (2010).
- [Aid12] R. Aidam, E. Diwo, N. Rollbühler, L. Kirste, F. Benkhelifa, J. Appl. Phys., 111, 114516 (2012).
- [Bai05] J. Bai, T. Wang, P. J. Parbrook, K. B. Lee, A. G. Cullis, J. Cryst. Growth, 282, 290 (2005).
- [Bra99] O. Brandt, R. Muralidharan, P. Waltereit, A. Thamm, A. Tampert, H. von Kiedrowski, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett., 75, 4019 (1999).
- [Clo04] R. Clos, A. Dadgar, A. Krost, Phys. Stat. Sol. A, 201, R75 (2004).
- [Cor07] Y. Cordier, N. Baron, F. Semond, J. Massis, M. Binetti, B. Henninger, M. Besendahl, T. Zettler, J. Cryst. Growth, 301, 71 (2007).
- [Cor08] Y. Cordier, N. Baron, S. Chenot, P. Vennéguès, O. Tottereau, M. Leroux, F. Semond, J. Massis, J. Cryst. Growth, 311, 2002 (2008).
- [Dag00] A. Dadgar, J. Bläsing, A. Diez, A. Alam, M. Heuken, A. Krost, Jap. J. Appl. Phys., 39, L1183 (2000).
- [Dat04] R. Datta, M. J. Kappers, J. S. Barnard, C. J. Humphreys, Appl.

- Phys. Lett., 85, 3411 (2004).
- [Dob03] L. Dobos, B. Pècz, E. Feltin, B. Beaumont, P. Gibart, Vacuum, 71, 285 (2003).
- [Dun57] C. G. Dunn, E. F. Koch, Acta Metal., 5, 548 (1957).
- [Fan13] H. Fang, Y. Takaya, H. Miyake, K. Hiramatsu, H. Asamura, K. Kawamura, H. Oku, J. Cryst. Growth, 370, 254 (2013).
- [Fol03] D. M. Follstaedt, N. A. Missert, D. D. Koleske, C. C. Mitchell, K. C. Cross, Appl. Phys. Lett., 83, 4797 (2003).
- [For10] M. A. di Forte-Poisson, N. Sarazin, M. Magis, M. Tordjman, J. Di Persio, R. Langer, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, P. Kominou, M. Guziewicz, E. Kaminska, A. Piotrowska, C. Gaquière, M. Oualli, E. Chartier, E. Morvan, S. Delage, Phys. Stat. Sol. C, 7, 1317 (2010).
- [Him13] M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller, J. Appl. Phys., 113, 033501 (2013).
- [Hir01] K. Hiramatsu, J. Phys.: Condens. Matter, 13, 6961 (2001).
- [Hua06] S. Huang, X. Zhang, J. Micromech. Microeng., 16, 382 (2006).
- [Imu07] M. Imura, N. Fujimoto, N. Okada, K. Balakrishnan, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, T. Noro, T. Takagi, A. Bandoh, J. Cryst. Growth, 300, 136 (2007).
- [Ish00] M. Ishida, M. Ogawa, K. Orita, O. Imafuji, M. Yuri, T. Sugino, K. Itoh, J. Cryst. Growth, 221, 345 (2000).
- [Ish11] H. Ishikawa, K. Shimanaka, J. Cryst. Growth, 315, 196 (2011).
- [Kav13] P. Kavouras, A. Lotsari, Th. Kehagias, A. Georgakilas, Ph. Komninou, G. P. Dimitrakopoulos, Phys. Stat. Sol. A, 210, 213 (2013).
- [Kol99] D. D. Koleske, M. E. Twigg, A. E. Wickenden, R. L. Henry, R. J. Gorman, J. A. Freitas, M. Fatemi, Appl. Phys. Lett., 75, 3141 (1999).
- [Koz98] P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, Appl. Phys. Lett., 73, 975 (1998).
- [Lah00] H. Lahèche, P. Vennéguès, O. Totterau, M. Laügt, P. Lernzini, M. Leroux, B. Baumont, P. Gibart, J. Cryst. Growth, 217, 13 (2000).
- [Leb06] V. Lebedev, V. Cimalla, J. Pezoldt, M. Himmerlich, S.

- Krischok, J. A. Schaefer, O. Ambacher, J. Appl. Phys., 110, 094902 (2006).
- [Leb07] V. Lebedev, K. Tonisch, F. Niebelschültz, V. Cimalla, D. Cengher, I. Cimalla, Ch. Mauder, S. Hauguth, O. Ambacher, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, J. Appl. Phys., 101, 054906 (2007).
- [Lee01] C. D. Lee, A. Sagar, R. M. Feenstra, C. K. Inoki, T. S. Kuan, W. L. Sarney, L. Salamanca-Riba, Appl. Phys. Lett., 79, 3428 (2001).
- [Lim10] T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, P. Waltereit, R. Quay, S. Müller, O. Ambacher, Appl. Phys. Lett., 96, 252108 (2010).
- [Lit12] D. Litvinov, D. Gerthsen, R. Vöhringer, D. Z. Hu, D. M. Schaadt, J. Cryst. Growth, 38, 283 (2012).
- [Liu12] K. W. Liu, S. J. Young, S. J. Chang, T. H. Hsueh, H. Hung, S. X. Chen, Y. Z. Chen, J. All. Comp., 511, 1 (2012).
- [Luo08] W. Luo, X. Wang, H. Xiao, C. Wang, J. Ran, L. Guo, J. Li, H. Liu, Y. Chen, F. Yang, J. Li, Microelectron. J., 39, 1108 (2008).
- [Luy02] M. Luysberg, D. Kirch, H. Trinkaus, B. Holländer, St. Lenk, S. Mantl, H. J. Herzog, T. Hackbarth, P. F. P. Fichtner, J. Appl. Phys., 92, 4290 (2002).
- [Mán12] J. M. Mánuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, J. Cryst. Growth, 357, 35 (2012).
- [Met98] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmel, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, Philos. Mag. A, 77, 1013 (1998).
- [Moc02] S. Mochizuki, T. Detchprohm, S. Sano, T. Nakamura, H. Amano, I. Akasaki, J. Cryst. Growth, 237, 1065 (2002).
- [Mor07] M. A. Moram, M. J. Kappers, T. B. Joyce, P. R. Chalker, Z. H. Barber, C. J. Humphreys, J. Cryst. Growth, 308, 302 (2007).
- [Mor09] M. A. Moram, M. E. Vickers, Rep. Prog. Phys., 72, 036502 (2009).
- [Nak97] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, "The Blue Laser Diode: The Complete Story", Springer, Berlin, 1997.
- [Pan06] Y. B. Pan, Z. J. Yang, Z. T. Chen, Y. Lu, T. J. Yu, X. D. Hu, K. Xu, G. Y. Zhang, J. Cryst. Growth, 286, 255 (2006).
- [Pan11] X. Pan, M. Wei, C. Yang, H. Xiao, C. Wang, X. Wang, J. Cryst. Growth, 318, 464 (2011).
- [Pan12] S. T. Pantelides, Y. Puzyrev, X. Shen, T. Roy, S. DasGupta, B. R. Tuttle, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, Microelectron. Engineer., 90, 3 (2012).

- [Pau06] N. Pauc, M. R. Phillips, V. Aimez, D. Drouin, *Superlatt. Microstruct.*, 40, 557 (2006).
- [Pob05] C. Poblenz, P. Waltereit, J. S. Speck, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23, 1379 (2005).
- [Pon96] F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young, J. W. Steeds, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 770 (1996).
- [Ric11] M. Riccio, A. Pantellini, A. Irace, G. Breglio, A. Nanni, C. Lanzieri, *Microelectron. Reliab.*, 51, 1725 (2011).
- [Ros97] S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, H. I. Erikson, *Appl. Phys. Lett.*, 70, 420 (1997).
- [Rut01] P. Ruterana, J. Chen, G. Nouet, *Mater. Sci. Engineer. B: Adv. Funct. Solid-State Mater.*, 82, 123 (2001).
- [Rut99] P. Ruterana, V. Potin, G. Nouet, R. Bonnet, M. Loubradou, *Mater. Sci. Engin.:B*, 59, 177 (1999).
- [Sai11] I. Saidi, Y. Cordier, M. Chmielowska, H. Mejri, H. Maaref, *Solid-State Electron.*, 61, 1 (2011).
- [San02] A. M. Sánchez, F. J. Pacheco, S. I. Molina, P. Ruterana, F. Calle, T. A. Palacios, M. A. Sánchez-García, E. Calleja, R. García, *Mat. Sci. Engineer. B*, 93, 181 (2002).
- [Sas07] H. Sasaki, S. Kato, T. Matsuda, Y. Sato, M. Iwami, S. Yoshida, *J. Cryst. Growth*, 298, 305 (2007).
- [Sch11] H. P. D. Schenk, E. Frayssinet, A. Bavard, D. Rondi, Y. Cordier, M. Kennard, *J. Cryst. Growth*, 314, 85 (2011).
- [Sem11] F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vézian, J. Massies, *Phys. Stat. Sol. A*, 188, 501 (2001).
- [Spe99] J. S. Speck, S. J. Rosner, *Physica B*, 273, 24 (1999).
- [Ste07] J. Steszewski, A. Jakubowski, M. L. Korwin-Pawłowski, *J. Telecom. Inform. Techn.*, 3, 93 (2007).
- [Sto09] G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82, 172 (1909).
- [Sto13] A. Stolz, S.-M. Ko, G. Patriarche, E. Dogheche, Y.-H. Cho, D. Decoster, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 021905 (2013).
- [Tan07] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, *J. Cryst. Growth*, 298, 310 (2007).
- [Wal04] P. Waltereit, C. Poblenz, S. Rajan, F. Wu, U. K. Mishra, J. Speck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, L1520 (2004).
- [Wen07] X. Weng, S. Raghavan, J. D. Acord, A. Jain, E. C. Dickey, J. M. Redwing, *J. Cryst. Growth*, 300, 217 (2007).
- [Wu96] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, 80, 3228 (1996).

- [Xia11] R. F. Xiang, Y. Y. Fang, J. N. Dai, L. Zhang, C. Y. Su, Z. H. Wu, C. H. Yu, H. Xiong, C. Q. Chen, Y. Hao, J. All. Comp., 509, 2227 (2011).
- [Xio10] J. Xiong, J. Tang, T. Liang, Y. Wang, C. Xue, W. Shi, W. Zhang, Appl. Surf. Sci., 257, 1161 (2010).
- [Yoo13] H. Yoo, K. Chung, S. I. Park, M. Kim, G. C. Yi, Appl. Phys. Lett., 102, 051908 (2013).

Capítulo VIII

Conclusiones.

VIII.1. Comportamiento elástico de compuestos y aleaciones III-N.

VIII.2. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones ternarias de InAlN.

VIII.3. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones cuaternarias de InAlGaIn.

VIII.4. Determinación mediante técnicas de TEM del estado de deformación y el bandgap de capas barrera de HEMTs basados en GaN.

VIII.5. Caracterización de densidades de dislocaciones en GaN hexagonal crecido sobre Si(111)/AlN para HEMTs basados en GaN.

En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas a partir de los resultados presentados a lo largo de las secciones anteriores.

VIII.1. Comportamiento elástico de compuestos y aleaciones III-N.

- Se han propuesto de manera justificada los siguientes valores, dados en unidades de GPa, para los elementos no nulos de la matriz de constantes elásticas del AlN hexagonal: $C_{11} = 395 \pm 5$; $C_{12} = 137 \pm 3$; $C_{13} = 107 \pm 3$; $C_{33} = 404 \pm 6$; $C_{44} = 117 \pm 2$. Estos valores son determinados mediante un método semiempírico basado en tratamientos estadísticos de los valores experimentales y calculados que se encuentran en la bibliografía para las constantes elásticas del AlN.

- Se han aplicado algunos conceptos de la teoría elástica para la determinación de las composiciones de capas ternarias y cuaternarias de nitruros del grupo III a partir de medidas experimentales de sus parámetros de red (deformados). Se establece como prerequisite para la obtención de resultados precisos que dichos nitruros deben contar con una alta calidad cristalina y ser monofásicos, y la validez de las constantes elásticas de los compuestos GaN, InN y AlN determinadas de forma estadística.

- Se presenta una comparación entre los valores de la composición química para capas delgadas de aleaciones (In,Al,Ga)N ternarias y cuaternarias de alta calidad cristalina obtenidos mediante (i) medidas experimentales directas, y (ii) cálculos basados en la teoría elástica.

- Se establece que las ecuaciones dadas por la ley de Vegard (sin parámetros de *bowing*) para la determinación de las constantes reticulares y elásticas de nitruros del grupo III permiten calcular *a priori* los valores composicionales que mejor se ajustan a las medidas experimentales. El alto nivel de acuerdo alcanzado entre las medidas directas de la composición y su estimación indirecta mediante este método de interpolación lineal sirve, a su vez, para validar las constantes elásticas propuestas para los compuestos binarios. Se

recomienda evitar el uso de otras reglas para estos cálculos, como la regla de Williams, por confusas y redundantes (respecto a la ley de Vegard).

VIII.2. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones ternarias de InAlN.

- Ha sido posible caracterizar con éxito, mediante técnicas basadas en haces de electrones acelerados, de iones y de rayos X, capas hexagonales, nanométricas y de alta calidad cristalina de InAlN (0001). Estas láminas de material fueron crecidas mediante RF-PAMBE a una temperatura de 420°C, constituyéndose como las capas barrera en heteroestructuras de dispositivos HEMT basados en GaN polar, sobre sustratos de zafiro.

- Para velocidades de crecimiento de 350 nm/h, el InAlN desarrolla una estructura cristalina de bicapa con dos porciones de distinta composición, divididas por una interfase horizontal, paralela a la intercara GaN/InAlN, siendo ambas pseudomórficas a la red de GaN. La subcapa inferior de la bicapa, de mayor porcentaje de In, muestra un comportamiento que no se ajusta a la teoría elástica, y esto se debe muy posiblemente al hecho comprobado de que la capa tiene una composición sub-estequiométrica respecto al N.

- Para velocidades de crecimiento de 100 nm/h, el InAlN crece formando una capa monocristalina de composición única y homogénea. Se consiguen fabricar capas de $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ con $x = 0,18$ (0,20), ajustadas (o casi) a la red del GaN. El uso de capas espaciadoras subnanométricas simples (AlN) y triples (AlN/GaN/AlN) demuestra ser un factor clave para obtener tanto capas de alta calidad en estructura y composición como valores de movilidad electrónica del 2DEG de hasta 570 cm^2/Vs .

- Todas las epicapas de las heteroestructuras HEMT crecidas por MBE presentan una composición química homogénea (en el caso de las bicapas de InAlN, esto es aplicable en cada subcapa), con intercara abruptas entre ellas, sin presencia de defectos cristalinos extendidos, ni de dislocaciones de desajuste en las intercara. No obstante, ha sido

posible detectar, en el entorno de estas zonas activas del dispositivo HEMT, algunas dislocaciones de propagación (TDs) provenientes de la capa amortiguadora de GaN crecida por MOCVD. En este sentido, las capas espaciadoras dispuestas entre el canal de GaN y las barreras, o la interfase entre las dos subcapas de la bicapa barrera, actúan como bloqueadores del avance de las TDs hacia la superficie en todos los casos, evitando así que alcancen la superficie de la barrera.

VIII.3. HEMTs basados en GaN con capa barrera de aleaciones cuaternarias de InAlGaN.

- Ha sido posible el estudio detallado de capas hexagonales, nanométricas y de alta calidad cristalina de InAlGaN y de AlGaN (0001). Estas capas fueron crecidas mediante RF-PAMBE en un rango de temperaturas de 420 a 610°C y a velocidades de 120-150 nm/h. Estas láminas constituyen las capas barrera en heteroestructuras de dispositivos HEMT basados en GaN polar, sobre sustratos de zafiro y de SiC. Para mejorar la estructura y conseguir más homogeneidad, se emplearon capas separadoras sub-nanométricas de AlN/GaN/AlN, que además permiten aumentar la movilidad electrónica del 2DEG.

- Las técnicas de caracterización de TEM y de XRD, empleadas demuestran la alta homogeneidad química de las capas barrera, con interfaces abruptas, sin presencia de defectos cristalinos extendidos, ni locales (como dislocaciones de desajuste). La composición química y estructura de las mismas corresponde a un crecimiento ajustado a la red (o casi) del GaN, salvo en situaciones excepcionales en las que, de forma similar al caso del InAlN en el capítulo anterior, ocurrió la formación de una bicapa barrera para un crecimiento no optimizado. Por tanto, también ha sido posible durante los presentes estudios, describir, en aleaciones III-N de indio, un nuevo tipo de separación horizontal de fases combinado con el desarrollo de una estructura excepcionalmente pobre en nitrógeno, vacantes o agrupaciones de estas, para una de las subcapas. Este hallazgo supone un nuevo avance en el conocimiento científico de los nitruros aleados, y en la repercusión tecnológica que este tipo de defectos puede tener con respecto al deterioro del proceso de fabricación MBE, y, por

consiguiente, de las propiedades electrónicas desarrolladas por el dispositivo HEMT.

- La combinación de un adecuado crecimiento epitaxial de las capas barrera, ajustado, o casi, a la red de la capa activa de GaN, y el empleo de capas espaciadoras triples (que, según la caracterización por TEM, parecen actuar como filtros bloqueadores del avance de las dislocaciones de propagación), llevan a conseguir unas movilidades para el 2DEG en las heteroestructuras estudiadas de más de 1500 cm²/Vs, un valor extremadamente alto para cuando se usa este tipo de material, InAlGa_N, como barrera de un HEMT, lo que apoya las ideas esenciales que originalmente motivaron las investigaciones realizadas en la presente tesis.

VIII.4. Determinación mediante técnicas de TEM del estado de deformación y el bandgap de capas barrera de HEMTs basados en GaN.

- Se aplicaron con éxito técnicas de holografía de electrones en eje (en campo oscuro para dos y múltiples haces, y de alta resolución) y espectroscopía de pérdida de energía de los electrones de valencia, VEELS, para la obtención de mapas de deformación y valores de *bandgap*, respectivamente, de las capas barrera de InAlN, AlGa_N e InAlGa_N, de algunas de las heteroestructuras estudiadas en los capítulos 4 y 5.

- Los mapas de deformación basal (en direcciones paralelas al plano de crecimiento), y en la dirección de crecimiento (perpendicular al plano basal), para las muestras de capa barrera de InAlGa_N de 4 nm de espesor, permitieron estimar la composición de dichas nanocapas, para las que no se pudieron realizar medidas experimentales de EDX-STEM, debido a su extrema delgadez.

- Para los sistemas bajo estudio, se ha podido concluir que la baja razón señal/ruido en las imágenes de las series focales de la holografía en eje de múltiples haces es el principal obstáculo para la obtención de mapas de deformación de la misma calidad que los que se logran mediante otras técnicas holográficas.

- Los valores de *bandgap* medidos mediante VEELS para capas cuya deformación de parámetro de red basal es conocida, se ajustan bien a las predicciones teóricas de referencias bibliográficas realizadas por equipos de científicos ajenos a nuestros estudios.

VIII.5. Caracterización de dislocaciones en GaN hexagonal crecido sobre Si(111)/AlN para HEMTs basados en GaN.

- Ha sido posible la caracterización, mediante técnicas basadas en haces de electrones y rayos X, de capas de GaN (0001) hexagonal crecidas, mediante RF-PAMBE, sobre capas de nucleación de AlN polar depositadas en sustratos de Si (111) y SiC (0001), formando el conjunto parte de GaN-HEMTs con capas barrera de AlGaIn.

- Se presentó una metodología completa y precisa para la determinación de densidades de dislocaciones de propagación en capas de estructura wurtzita a diferentes profundidades de la superficie, y que permite cuantificar las cantidades de los distintos tipos de TDs (hélice, arista y mixta) por separado en una región concreta de la capa.

- Se aplicó dicho método a las capas de GaN hexagonal de las heteroestructuras fabricadas, permitiendo determinar que el uso, durante el crecimiento de los primeros 100 nm de GaN, de una razón Ga/N de 0,79, minimiza el número de dislocaciones de propagación que llegan hasta la capa barrera; mientras que si dicha razón es de 0,86, el proceso de aniquilación de dichas dislocaciones durante sus avances hacia la superficie se ve altamente favorecido. En ambos casos óptimos, sobre silicio, se consiguen movilidades electrónicas en el 2DEG de hasta 1290 cm²/Vs, próximas a las movilidades conseguidas en heteroestructuras análogas basadas en capas de GaN crecidas sobre el sustrato de mayor rendimiento electrónico en la tecnología de GaN-HEMTs actual.

Chapter VIII

Conclusions.

VIII.1. III-N compounds and alloys elastic behaviour.

VIII.2. GaN based HEMTs with InAlN ternary alloys barrier layer.

VIII.3. GaN based HEMTs with InAlGaIn quaternary alloys barrier layer.

VIII.4. Strain state and bandgap determination by TEM techniques for barrier layers in GaN based HEMTs.

VIII.5. Characterization of dislocation densities in hexagonal GaN grown on Si(111)/AlN for GaN based HEMTs.

The main conclusions extracted from the previous sections results are summarized in this chapter.

VIII.1. III-N alloys and compounds elastic behaviour.

- Values (given in GPa units) are proposed and justified for non-zero elements of the elastic constants matrix for hexagonal AlN: $C_{11} = 395 \pm 5$; $C_{12} = 137 \pm 3$; $C_{13} = 107 \pm 3$; $C_{33} = 404 \pm 6$; $C_{44} = 117 \pm 2$. These values are obtained through a semi-empirical method, based on statistical treatments of experimental and calculated data found in the current literature for AlN elastic constants.

- Elastic theory concepts were applied, for the determination of the chemical composition of ternary and quaternary group III nitride layers, to those strained alloys which lattice parameters were experimentally measured. A high crystalline quality and a single-phase nature of the studied layers, along with the validity of GaN, InN and AlN statistically estimated elastic constants, are both established as necessary requirements for the obtaining of accurate compositional results.

- Experimental direct measurements and calculated data based on the elastic theory for composition values of high crystalline quality ternary and quaternary (In,Al,Ga)N alloyed thin films are compared.

- It has been established that the results of composition indirectly obtained by applying Vegard's law (without bowing parameters), to determinate the lattice constants and elastic constants and coefficients of strained III-N alloys, best fit the experimental direct data. The excellent agreement, between the direct measurements and this method of calculation which uses linear interpolations among III-N binaries, proves the validity of the proposed elastic constants for the compounds. The use of other rules, such as the rule by Williams, is not advisable, since it may lead to errors, underestimations or overestimations of compositions, due to the fact that they are confusing and redundant, with respect to Vegard's law.

VIII.2. GaN based HEMTs with InAlN ternary alloys barrier layer.

- Nanometric and high crystalline quality hexagonal InAlN (0001) layers have been successfully characterized through techniques based on the use of X-ray, ion beams and accelerated electron beams. These films were grown by RF-PAMBE at a temperature of 420°C, acting as barrier layers in GaN based HEMT heterostructures, on sapphire substrates.

- For a growth rate of 350 nm/h, InAlN barriers grow as crystalline bilayers with two portions of similar structure, but unequal composition, divided by a horizontal interphase, parallel to the underneath GaN/InAlN interface, both of them being pseudomorphic to the GaN lattice. The buried sublayer, of higher In concentration, shows a mechanical behaviour that is not explained by the elastic theory, most probably, as it was measured, due to the fact that this sublayer presents a substoichiometric composition with respect to the N.

- InAlN grows as a crystalline single and chemically homogenous layer, with only one composition, when a growth rate of 100 nm/h is utilized. $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ with $x = 0.18$ (0.20) were produced as lattice-matched (near lattice-matched), with respect to the GaN. The placement of simple (AlN) and triple (AlN/GaN/AlN) subnanometric spacer interlayers, between the channel and barrier, in the heterostructure proves to be a key factor in obtaining both high quality structural and compositional barrier layers, and improved 2DEG electron mobility values up to $570 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

- All MBE-grown epilayers in these HEMT heterostructures show a homogeneous chemical composition (in case of InAlN bilayers, this statement is correct for each sublayer forming the barrier), showing abrupt interfaces among them, and with no extended crystalline defects inside the layers, or misfits dislocations at the interfaces. Nevertheless, a certain amount of threading dislocations (TDs), which originate in the MOCVD GaN buffer layer and scale up (some of them), has been detected around the HEMT device active region. In this sense, the interface between InAlN sublayers, in the case of bilayered

InAlN, and between the spacers and the GaN channel seem to act as a stopping filter for the threading dislocations propagation towards the surface in all cases, avoiding, therefore, that the TDs reach the HEMT barriers.

VIII.3. GaN based HEMTs with InAlGaN quaternary alloys barrier layer.

- A detailed study of nanometric and high crystalline quality hexagonal InAlGaN and AlGaN (0001) layers has been carried out. These layers were grown by RF-PAMBE using a temperature ranging from 420 to 610°C, and a growth rate between 120 and 150 nm/h. These films form the barrier layer in polar GaN based HEMT heterostructures, on sapphire and SiC substrates. In order to improve the structure and to achieve a better homogeneity of the barriers, subnanometric AlN/GaN/AlN spacer interlayers were grown, which has the additional advantage of increasing the 2DEG electron mobility.

- TEM and XRD characterization techniques proved the barriers high chemical homogeneity, as well as their interfaces abruptness, and the absence of extended and local (such as misfit dislocations) crystalline defects. The chemical composition and structure of the InAlGaN layers are in agreement with those needed for a lattice-matched (or near lattice-matched), unstrained material grown on GaN. In exceptional situations of non-optimized processes, similarly to the cases produced in InAlN, a barrier bilayer was formed. In consequence, it has been also possible, during the presented studies, to describe, for indium containing III-N alloys, a new type of horizontal phase separation, combined with the development of an exceptionally N-poor but single crystalline structure (due to single vacants or vacant clusters), for one of the sublayers. This phenomenon provides a new advance in the scientific knowledge on alloyed nitrides, and in the technological impact that this type of defects may produce on the deterioration of MBE running process, and, therefore, the lowering of the electronic HEMT device properties.

- The joint utilization of (i) a correct epitaxial growth, for the barrier layer, lattice-matched (or near lattice-matched) with respect to

the crystalline lattice of the active layers, and (ii) triple spacer interlayers, which, in accordance to TEM study, seem to act as a stopping filter to the propagation of threading dislocations, may explain the fact that the 2DEG electron mobility in the studied heterostructures is higher than $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, an extremely high value when this material (InAlGa_N) is used as HEMT barrier, which supports the fundamental ideas that originally motivated the research in the present thesis.

VIII.4. Strain state and bandgap determination by TEM techniques for barrier layers in GaN based HEMTs.

- Electron inline holography (dark field, for one and multiple diffracted beams, and high resolution) techniques and valence electron energy loss spectroscopy (VEELS) have been successfully applied to obtain strain maps and bandgap values, respectively, for InAlN, AlGa_N and InAlGa_N barrier layers in some of the HEMT heterostructures that were studied in chapters 4 and 5.

- The strain maps, in basal directions (parallel to the growth plane) and in the growth direction (perpendicular to the basal deposition plane), obtained for the samples with the thinnest (4 nm) InAlGa_N layers, allowed deducing their compositions (which could not be measured by EDX-STEM due to their low thicknesses).

- For the studied systems, it has been concluded that low signal/noise ratio (in the images of focal series for dark field inline holography for multiple beams) is the main issue that has to be overcome for successfully obtain strain maps with similar quality to those that can be currently acquired through other holographic techniques.

- The bandgap values, measured through VEELS, for layers with known strain values of their basal lattice parameter, fits well the theoretical predictions based on previous works carried out by researchers who are not related to the studies presented in this thesis.

VIII.5. Characterization of dislocation densities in hexagonal GaN grown on Si(111)/AlN for GaN based HEMTs.

- Hexagonal GaN (0001) layers, grown by RF-PAMBE on polar AlN nucleation layers and Si (111) and SiC (0001) substrates, for GaN-based HEMTs with AlGa_N barrier layers, have been successfully characterized by TEM and XRD techniques.

- A comprehensive and accurate methodology is presented and developed for determining values of densities of threading dislocations, in wurtzite-structured layers, at different depths from the surface. This method additionally allows quantifying in a certain area those values separately for the densities of different types of TDs (screw, edge and mixed).

- The commented method has been applied to the hexagonal GaN layers in the produced heterostructures, and strongly helped to conclude that the utilization of a Ga/N ratio of 0.79, during the first 100 nm of GaN growth, minimizes the number of threading dislocations reaching the barrier layer; while if a 0.86 Ga/N ratio is used, the threading dislocation annihilation process, along the GaN layer, is highly enhanced. In both optima cases on Si substrates, electron mobility values of 1290 cm²/Vs for the 2DEG are achieved, which is similar to those values for analogous heterostructures, based in GaN grown on a substrate (SiC) that, in the current GaN based HEMT technology, are known to yield the best electronic behaviours.

Scientific production during doctoral period.

Scientific Articles.

- *Structural and compositional homogeneity of InAlN epitaxial layers nearly lattice-matched to GaN.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Acta Materialia*, 58, 4120-4125 (2010).
- *Growth and characterization of InAlN layers nearly lattice-matched to GaN.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Physica Status Solidi C*, 8, 2500-2502 (2011).
- *Improved structural and chemical properties of nearly lattice-matched ternary and quaternary barriers for GaN-based HEMTs.* J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher, *Crystal Growth and Design*, 11, 2588-2591 (2011).
- *Threading dislocation propagation in AlGaIn/GaN based HEMT structures grown on Si(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy.* J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, *Journal of Crystal Growth*, 357, 35-41 (2012).
- *Evaluation of interpolations of InN, AlN and GaN lattice and elastic constants for their ternary and quaternary alloys.* F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, B. Reuters, H. Kalisch, A. Vescan, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46, 245502-245508 (2013).

Book Chapters by Invitation.

- *High-Resolution Electron Microscopy of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures.* D. L. Sales, A. M. Beltrán, J. G. Lozano, J. M. Manuel, M. P. Guerrero-Lebrero, T. Ben, M. Herrera, F. M. Morales, J. Pizarro, A. M. Sánchez, P. L. Galindo, D. González, R. García, S. I. Molina, Chapter 2 (pgs. 23-62) of the Book: "Semiconductor Research Experimental Techniques", (Editors: A. Patane and N. Balkan) Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Springer Series in Material Science, Vol. 150 (2012).

See those pages 51 to 58 (*Crystalline, compositional, and strain TEM assessments of high-quality epilayers of ternary and quaternary III-N alloys*) which are linked to the present Ph. D. thesis.

Communications to International Conferences.

- *Structural characterization of high-quality single-phase InAlN layers lattice-matched to GaN.* F. M. Morales, J. M. Manuel, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher. European Material Research Society (EMRS) 2009 Spring Meeting. Strasburg, France Communication: Poster.
- *Thin films of InAlN ternary alloys pseudomorphically grown on GaN/sapphire.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher. Joint Meeting of the Spanish and Portuguese Microscopy Societies 2009. Segovia, Spain. Communication: Talk.
- *InAlN nanolayers lattice-matched to GaN for photonic uses.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. G. Lozano, D. González, R. García, T. Lim, L. Kirste, T. Aidam, O. Ambacher. International Commission for Optics (ICO) Photonics 2009. Delphi, Greece. Communication: Talk.
- *Structural characterization of novel InAlN and InAlGaN layers lattice matched to GaN for high-frequency electronics.* F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher. European Material Research Society (EMRS) 2010 Spring Meeting. Strasburg, France. Communication: Talk.
- *Structural characterization of novel InAlN and InAlGaN layers lattice-matched to GaN for high frequency electronics.* F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, T. Lim, L. Kirste, R. Aidam, O. Ambacher. International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN) 2010. Montpellier, France. Communication: Poster.
- *Growth and Characterization of InAl(Ga)N Layers Pseudomorphic to GaN for High-electron Mobility Transistors.* F. M. Morales, J. M.

- Mánuel, R. García, T. Lim, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher. International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN) 2010. Tampa, USA. Communication: Talk.
- *On the correct estimation of compositions from measurements of lattice parameters of ternary and quaternary nitrides.* F. M. Morales, J. M. Mánuel, R. García. International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS) 2011. Glasgow, UK. Communication: Talk.
 - *Detailed TEM quantifications of threading dislocations in GaN layers grown on Si.* J. M. Mánuel, F. M. Morales, R. García, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher. International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN) 2012. Saint Petersburg, Russia. Communication: Poster.
 - *Approaches to study structure, composition and defects in nitride compound and alloyed semiconductors.* F. M. Morales, J. M. Mánuel, J. G. Lozano, D. González, R. Félix, J. J. Jiménez, R. García. International Conference on Electron Microscopy and XXXIV Annual Meeting of the Electron Microscope Society of India (EMSI). 2013. Calcuta, India. Communication: Invited talk.

Other scientific production, not directly associated to the present Ph. D. Thesis, obtained during the doctoral period.

Scientific Articles.

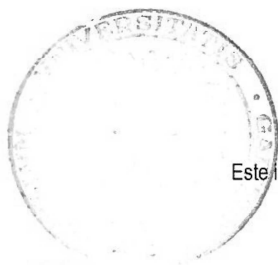
- *Fabrication of barbed-shaped SnO@SnO₂ core/shell nanowires.* A. Jagminas, F. M. Morales, K. Mazeika, G. P. Veronese, J. Reklaitis, J. G. Lozano, J. M. Mánuel, R. García, M. Kurtinaitien, R. Juskenas, D. Baltrunas. Journal of Physical Chemistry, 115, 4495-4501 (2010).
- *Growth mechanism and electronic properties of epitaxial In₂O₃ films on sapphire.* Ch. Y. Wang, L. Kirste, F. M. Morales, J. M. Mánuel, C. C. Röhlig, K. Köhler, V. Cimalla, R. García, O. Ambacher, Journal of Applied Physics, 110, 093712-0937128 (2011).

- *Si and Ge nanostructures epitaxy on a crystalline insulating LaAlO₃(001) substrate.* J. L. Bischoff, H. Mortada, D. Dentel, M. Derivaz, C. Ben Azzouz, A. Akremi, C. Chefi, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García, M. Diani, Physica Status Solidi A, 209, 657-662 (2012).
- *Strain relief: Mainspring of Ge semiconducting nanostructures growth on LaAlO₃(001).* D. Dentel, H. Mortada, M. Derivaz, J. L. Bischoff, E. Denys, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García, Acta Materialia, 60, 1929-1936 (2012).
- *N-type conductivity and properties of carbon-doped InN(0001) films grown by molecular beam epitaxy.* M. Himmerlich, A. Knübel, R. Aidam, L. Kirste, A. Eisenhardt, S. Krischok, J. Pezoldt, P. Schley, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, D. Carvalho, T. Ben, R. García, G. Koblmüller. Journal of Applied Physics, 113, 033501 (2013).
- *Spontaneous formation of InGaN nanowall network directly on Si,* P. E. D. Soto Rodriguez, P. Kumar, V. J. Gómez, N. H. Alvi, J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel. Applied Physics Letters, 102, 173105 (2013).
- *Structural and optical characterization of Mg-doped GaAs nanowires grown on GaAs and Si substrates.* B. P. Falcao, J. P. Leitao, M. R. Correia, M. R. Soares, F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, A. Gustafsson, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira, J. C. González. SUBMITTED TO PHYSICAL REVIEW B.
- *Uniform low-to-high-In-composition InGaN layers directly grown on Si.* P. Aseev, P. E. D. Soto Rodriguez, P. Kumar, V. J. Gómez, N. H. Alvi, J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, E. Calleja, R. Nötzel. SUBMITTED TO ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS.
- *Epitaxial Fe nanoparticles grown on LaAlO₃ (001) substrates.* M. Zanouni, A. Florentin, M. Derivaz, D. Dentel, M. Diani, A. Aouni, F.

Communications to International Conferences.

- *Improvements in accuracy of determination of lattice parameters from electron diffraction of semiconductor heterostructures.* D. Carvalho, F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García. Microscopy of Semiconducting Materials 2011. Oxford, UK. Communication: Poster.
- *High Resolution Electron diffraction: Improvements in accuracy of determination of lattice parameters from electron diffraction.* D. Carvalho, F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García. Joint Meeting of the Spanish and Portuguese Microscopy Societies 2011. Aveiro, Portugal. Communication: Talk.
- *Strain Relief: mainspring of Si and Ge semiconducting nanostructures epitaxy on a crystalline insulator LaAlO₃ (001).* D. Dentel, H. Mortada, M. Derivaz, J. L. Bischoff, E. Denys, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García. GDRI CNRS Mecanique des Nano-Objets (MECANO) 2011. Poitiers, France. Communication: Talk.
- *The role of the strain relaxation in Si and Ge semiconductor nanostructures epitaxial growth on a LaAlO₃(001) crystalline insulator.* C. Ben Azzouz, A. Akremi, C. Chefi, H. Mortada, M. Derivaz, D. Dentel, J. L. Bischoff, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García, M. Diani, A. Aouni. First Euro Mediterranean Meeting on Functionalized Materials 2011. Sousse, Tunisia. Communication: Talk.
- *Si and Ge nanostructures epitaxy on a crystalline insulating LaAlO₃(001) substrate.* H. Mortada, D. Dentel, M. Derivaz, J.L. Bischoff, C. Ben Azzouz, A. Akrem, C. Chefi, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García. International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces 2011. Praga, Czech Republic. Communication: Talk.

- *Si and Ge semiconductors nanostructures epitaxial growth on LaAlO₃(001) crystalline insulator as a consequence of strain relaxation.* D. Diani, A. Aouni, D. Dentel, H. Mortada, M. Derivaz, J. L. Bischoff, F. M. Morales, M. Herrera, J. M. Manuel, R. García, C. Ben-Azzouz. International Symposium on Advanced Materials for Optics, Micro- and Nano-electronics 2011. Kenitra, Morocco. Communication: Talk.
- *Comprehensive TEM quantification of threading dislocations scaling up through GaN and InN layers grown on sapphire.* J. M. Manuel, D. Carvalho, R. Félix, F. M. Morales, T. Ben, R. García, A. Kübe, R. Aidam, L. Kirste, O. Ambacher, M. Himmerlich. International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN) 2012. Saint Petersburg, Russia. Communication: Poster.
- *Luminescence properties of Mg-doped GaAs nanowires grown on GaAs and Si substrates.* B. P. Falcão, J. P. Leitão, M. R. Correia, J. C. González, F. M. Morales, J. M. Manuel, R. García, A. Gustafsson, M. V. B. Moreira, A. G. de Oliveira. Material Research Society Spring Meeting 2013. San Francisco, USA. Communication: Poster.
- *TEM study of InGaN nanowall network growth on Si(111) for PV applications.* J. M. Manuel, F. M. Morales, J. J. Jiménez, R. García, P. E. D. Soto-Rodríguez, P. Kumar, V. J. Gómez, N. H. Alvi, R. Nötzel. European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT) 2013. Seville, Spain. Communication: Talk (accepted).
- *Complete characterization by imaging and measuring TDs in hexagonal semiconductors.* R. Félix, J. M. Manuel, F. M. Morales, R. García. Microscopy at the Frontiers of Science (MFS) 2013. Tarragona, Spain. Communication: Talk (accepted).

**INFORME PARA DEPÓSITO DE TESIS EN LA SECRETARÍA GENERAL DE LA UNIVERSIDAD**

D./ D^a José Manuel Manuel Delgado ha completado el
Programa de Doctorado denominado: Doctorado en Ciencias
del bienio 2010/2013 y tiene presentado su Proyecto de Tesis por el Departamento de:
Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica
estando en disposición de hacer entrega en la Secretaría General de la Universidad de los dos
ejemplares de la tesis doctoral titulada:

Ingeniería de estructura y composición de nitruros componentes de transistores HEMT de nueva
generación

a los efectos de depósito a que hace referencia el art. 31 de la Normativa Reguladora de Estudios
de Tercer Ciclo, previa conformidad del citado Departamento para su tramitación.



(Sello
Tercer Ciclo)

COORDINACIÓN DE POSGRADO

En Cádiz, a 19 de junio de 2013

Fdo.: M. Asunción Izquierdo

CONFORMIDAD DEL DEPARTAMENTO PARA LA TRAMITACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

D./D^a.: José María Rodríguez-Izquierdo Gil
como Director(a) /Secretario/(a) del Departamento de
Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica

habiendo sido solicitado por el doctorando/a de referencia conformidad del Departamento para
proceder a los trámites conducentes a la presentación y defensa de la tesis doctoral arriba
indicada, en aplicación del art. 30 de la Normativa Reguladora de Estudios de Tercer Ciclo de la
Universidad de Cádiz, informa que:

☒ Se autoriza la tramitación de la tesis

☐ No se autoriza la tramitación de la tesis

En Puerto Real, a 18 de junio de 2013



(Sello Departamento)

Departamento de
Ciencia de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica y
Química Inorgánica

Fdo.:

[Signature]

